

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de Materiales



TESIS DOCTORAL

**Modelo teórico cuantitativo para el estudio del microscopio de
fuerzas: análisis de los procesos de disipación de energía y
recuperación de la interacción punta-muestra**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carlos Gómez Castro

Directores

**Ricardo García
Rubén Pérez**

Madrid, 2012

Modelo teórico cuantitativo para el estudio del microscopio de fuerzas: Análisis de los procesos de disipación de energía y recuperación de la interacción punta-muestra.

*Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas Presentada
por*

Carlos Gómez Castro

Directores:

Ricardo García (Instituto de Microelectrónica de Madrid, CSIC)

*Rubén Pérez (Departamento de Física Teórica de la Materia Condensada,
UAM)*



INSTITUTO DE MICROELECTRÓNICA DE MADRID
(CENTRO NACIONAL DE MICROELECTRÓNICA)



Departamento de Física de Materiales.
Facultad de Ciencias Físicas. Universidad Complutense de Madrid.



**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE
MADRID**

Tabla de Contenidos

CAPÍTULO 1: Motivación y objetivos.

1.1 LOS MICROSCOPIOS DE PROXIMIDAD COMO HERRAMIENTAS BÁSICAS DE LA NANOTECNOLOGÍA.	11
1.2 EVOLUCIÓN DE LA MICROSCOPIA DE FUERZAS: DEL STM A LOS MODOS DINÁMICOS.....	13
1.3 MICROSCOPIA DE FUERZAS CON MODULACIÓN EN AMPLITUD (AM-AFM).	19
1.3.1 Imágenes de topografía.	20
1.3.2 Imágenes de fase. Contraste de fase y disipación de energía.	21
1.3.3 Curvas de fuerza. Espectroscopía de fuerza.....	22
1.4 CONTEXTO CIENTÍFICO.....	24
1.5 OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DEL TRABAJO.....	26

CAPÍTULO 2: Modelo teórico para describir el AM-AFM.

2.1 ECUACIÓN DE MOVIMIENTO.	29
2.2 FUERZAS DE INTERACCIÓN.	32
2.2.1 Fuerzas de largo alcance.	33
2.2.2 Fuerzas de corto alcance.	34

2.2.3 Fuerzas no conservativas.	37
2.2.4 Fuerza total de interacción.	40
2.3 SOLUCIONES DE LA ECUACIÓN DE MOVIMIENTO.	41
2.3.1 Aproximación armónica.	41
2.3.2 Solución general. Simulaciones numéricas.	42
2.3.3 Oscilaciones sinusoidales. Relaciones analíticas.	43
2.3.3.1 Ecuación del <i>virial</i>	44
2.3.3.2 Ecuación de la energía.	46
2.3.3.3 Fórmulas de la amplitud y la fase.	48
2.3.3.4 Simplificaciones en ausencia de disipación apreciable.	50
2.4 CURVAS DE RESONANCIA Y BIESTABILIDAD.	52
2.4.1 Curvas analíticas en ausencia de disipación de energía.	52
2.4.2 Curvas analíticas con disipación de energía.	55
2.4.3 Curvas obtenidas mediante simulaciones numéricas.	56
2.4.4 Efecto del aumento del factor de calidad.	62
2.5 RESUMEN.	65

CAPÍTULO 3: Análisis teórico de los procesos de disipación de energía.

3.1 INTRODUCCIÓN. CONTRASTE DE FASE Y DISIPACIÓN DE ENERGÍA.	68
3.2 FUENTES DE DISIPACIÓN DE ENERGÍA.	71
3.2.1 Curvas de energía disipada.	71

3.2.2 Histéresis en las fuerzas de largo alcance.....	74
3.2.3 Histéresis en las fuerzas de contacto.	74
3.2.4 Fuerza viscoelástica.	75
3.3 VARIACIÓN DE LA ENERGÍA DISIPADA CON LOS PARÁMETROS EXPERIMENTALES.....	76
3.3.1 Fuerza de interacción.....	78
3.3.2 Expresiones de la energía disipada.	78
3.3.3 Fuerza media y <i>virial</i> de la fuerza.	79
3.3.4 Energía disipada en función de la deflexión.	80
3.3.5 Ecuación general.....	81
3.3.6 Ecuación simplificada.....	83
3.3.7 Generalización.....	86
3.4 CONCLUSIONES.....	88

CAPÍTULO 4: Identificación experimental de procesos de disipación de energía.

4.1 INTRODUCCIÓN.....	90
4.2 CURVAS DE ENERGÍA NORMALIZADA.	92
4.2.1 Fuerza de largo alcance.	92
4.2.2 Fuerza de adhesión.....	98
4.2.3 Fuerza viscoelástica.	100
4.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE DISIPACIÓN DE ENERGÍA MEDIANTE CURVAS DE DISIPACIÓN NORMALIZADA.	106

4.3.1 Huella individual característica.....	107
4.3.2 Procesos con múltiples fuentes de disipación.....	109
4.4 IDENTIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE DISIPACIÓN DE ENERGÍA EN UN EXPERIMENTO REAL.....	114
4.4.1 Silicio.....	115
4.4.2 Poliestireno.....	118
4.4.3 Validación experimental del método de identificación.....	119
4.5 CONCLUSIONES.....	120

CAPÍTULO 5: Identificación de los procesos moleculares responsables de la disipación asociada a las fuerzas de adhesión: un estudio de múltiple escala para el caso de transistores orgánicos.

5.1 INTRODUCCIÓN.....	122
5.2 MOTIVACIÓN. MEDIDAS EXPERIMENTALES SOBRE SEXITIOFENO (T6).....	123
5.3 DETERMINACIÓN DE LA ENERGÍA DISIPADA POR LAS INTERACCIONES DE CORTO ALCANCE.....	125
5.4 SIMULACIÓN DE MEDIOS CONTINUOS DE LA INTERACCIÓN PUNTA-MUESTRA.....	127
5.5 SIMULACIONES ATOMÍSTICAS CON MÉTODOS DE PRIMEROS PRINCIPIOS.....	130
5.6 CONCLUSIONES.....	133

CAPÍTULO 6: Reconstrucción práctica de la interacción punta-muestra en AM-AFM.

6.1 INTRODUCCIÓN. NECESIDAD DE OBTENER LA FUERZA DE INTERACCIÓN. CONTEXTO HISTÓRICO.....	136
6.2 MODELOS PROPUESTOS EN LA LITERATURA PARA LA RECONSTRUCCIÓN DE LA FUERZA EN AM-AFM.....	138
6.3 COMPARACIÓN ENTRE MODELOS UTILIZANDO SIMULACIONES NUMÉRICAS.....	138
6.3.1 Análisis preliminar.	138
6.3.2 Test de prueba.....	140
6.3.3 Discusión.	141
6.3.4 Reconstrucción numérica y auto consistencia de la solución.	143
6.4 RECONSTRUCCIÓN DE UNA FUERZA DE LARGO ALCANCE A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES.....	144
6.5 APLICACIÓN PRÁCTICA: INCREMENTO DE LA SENSIBILIDAD DEL MICROSCOPIO.....	147
6.5.1 Reconstrucción de una fuerza a partir de datos experimentales que presentan un salto entre el régimen atractivo y el repulsivo.....	147
6.5.2 Sensibilidad y distancia mínima en el régimen atractivo.....	149
6.5.3 Selección de la punta adecuada en función del material estudiado....	150
6.5.4 Comprobación experimental.	151
6.6 CONCLUSIONES.....	153

CAPÍTULO 7: Determinación de la topografía real en muestras heterogéneas.

7.1 INTRODUCCIÓN.....	154
7.2 EFECTO DE LA REALIMENTACIÓN EN LA SEÑAL TOPOGRÁFICA. .	155
7.3 OBTENCIÓN DE LA ALTURA REAL. CURVAS DE FUERZA.....	157
7.4 OBTENCIÓN DE LA ALTURA REAL. COMPROBACIÓN EXPERIMENTAL.....	159
7.5 INVERSIÓN DE CONTRASTE.	163
7.5.1 Condiciones de inversión de contraste.....	164
7.5.2 Comparación experimental.	165
7.5.3 Influencia de las propiedades de los materiales en el error topográfico.....	167
7.6 CONCLUSIONES.....	169

CAPÍTULO 8: Conclusiones.

8.1 RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES.	171
BIBLIOGRAFÍA.....	175

Capítulo 1: Motivación y objetivos.

El primer capítulo de esta tesis permite situar el contexto científico del trabajo de investigación realizado, describiendo los principios básicos de la microscopía de fuerzas modulada en amplitud que serán empleados a lo largo de este trabajo de tesis. Se expone la motivación para la realización del trabajo de investigación dentro del contexto científico y se definen sus objetivos y la estructura del trabajo.

1.1 Los microscopios de proximidad como herramientas básicas de la nanotecnología.

Richard Feynman, ganador del Premio Nobel en 1965, fue invitado en 1959 a pronunciar un discurso. En ese discurso se habló públicamente por primera vez de intervenir en el orden de los átomos: "Los principios de la física, tal y como yo los entiendo, no niegan la posibilidad de manipular las cosas átomo por átomo... Los problemas de la química y la biología podrían evitarse si desarrollamos nuestra habilidad para ver lo que estamos haciendo, y para hacer cosas al nivel atómico", dijo Feynman [1].

El poder visualizar y manipular el mundo a nivel atómico es una de las ideas básicas de la nanotecnología. No obstante, la idea de Feynman no se hizo realidad hasta la invención en 1981 del microscopio de efecto túnel (STM) [2], por el que Gerd Binnig y Heinrich Rohrer recibirían el premio Nobel en 1986. El microscopio de efecto túnel tiene la "habilidad para ver lo que se está haciendo" cuando se trabaja a nivel molecular y atómico. Además, la capacidad de "manipular las cosas átomo por átomo" que anticipara Feynman fue demostrada pocos años después de la invención del microscopio en los experimentos realizados en 1989 por Donald Eigler y Erhard Schweizer en IBM [3], en los que por primera se trasladan de forma controlada diversos átomos sobre una superficie.

Tras el STM, a lo largo de los años se irían desarrollando toda una serie de técnicas de microscopía que se engloban dentro de la denominación común de microscopías de sonda local, microscopías de proximidad o microscopías de campo cercano y que en inglés se denotan por las siglas SPM (Scanning Probe Microscopy).

La principal finalidad de cualquier técnica de microscopía es la adquisición de imágenes magnificadas de la superficie de una muestra. El funcionamiento de las microscopías de proximidad está basado en la exploración de la superficie de la muestra mediante una sonda local. El tipo de sonda local depende de cada técnica en particular, pero en general consiste en una punta sólida cuyo extremo presenta un radio de curvatura de unos pocos nanómetros. La exploración de la superficie mediante la punta del microscopio tiene su fundamento en la interacción entre punta y superficie. Cada clase de microscopio se basa en un tipo particular de interacción entre punta y superficie. Sin embargo, en todas ellas, la adquisición de imágenes se fundamenta en que una magnitud observable, característica de la interacción, varía de manera apreciable en distancias nanométricas. La punta se desplaza sobre la superficie mediante un sistema de posicionamiento piezoeléctrico. El desplazamiento tiene lugar de forma simultánea con la mediación de un sistema de realimentación que ajusta la distancia entre punta y superficie para mantener constante un determinado valor de la magnitud característica de la interacción. De este modo, la topografía de la superficie se reconstruye a partir de la señal empleada por el sistema de desplazamiento piezoeléctrico para mantener constante la magnitud característica de la interacción.

Interacciones	Técnicas
Corriente túnel	Microscopía de efecto túnel (STM)
Fuerzas de corto alcance	Microscopía de fuerza atómica (AFM) Microscopía de fuerza lateral (LFM) Microscopía de modulación en fuerza (FMM)
Fuerzas de largo alcance	Microscopía de fuerza atómica (AFM)
Fuerzas electrostáticas	Microscopía Kelvin (KPFM)
Fuerzas magnéticas	Microscopía de fuerza magnética (MFM)
Campo óptico	Microscopía de campo óptico (SNOM)

Tabla 1.1 Interacciones entre la sonda local y la muestra a estudio junto con la técnica, con la microscopía de campo próximo utilizada.

Tal y como puede verse en la tabla 1.1, diversos tipos de interacciones dan lugar a distintas técnicas de microscopía de sonda local aunque hay microscopios que permiten ser operados en diversos modos, pudiendo utilizar diferentes interacciones para obtener imágenes de la superficie. Por ejemplo, dentro de las fuerzas de corto alcance, podemos encontrar fuerzas de repulsión interatómica, de enlace químico, adhesión, fuerzas viscoelásticas, etc. que son utilizadas en la microscopía de fuerza tanto en modos dinámicos como en contacto. Sin embargo, las fuerzas de largo alcance tipo Van der Waals son exploradas sólo utilizando los modos dinámicos de dicha microscopía.

Hoy en día, la contribución de las microscopías de sonda local resulta esencial en numerosos campos de la ciencia básica y aplicada. La importancia de estas técnicas

en conjunto radica en su elevada versatilidad y en la elevada resolución que se puede obtener con ellos.

El trabajo de investigación que ha dado lugar a la elaboración de esta tesis se enmarca dentro de la microscopía de fuerza atómica (AFM) y más concretamente en su modalidad de modulación en amplitud (AM-AFM). El microscopio de fuerza atómica es, como todos los microscopios, un instrumento que permite obtener imágenes de una superficie. En este caso, la resolución que permite percibir el instrumento es, de forma genérica, de unos pocos nanómetros. En vez de utilizar la luz como se hace en los microscopios ópticos o un haz de electrones como en los electrónicos, el AFM utiliza las fuerzas de interacción entre la superficie y el microscopio para mostrar imágenes de esta, de la misma forma que al pasar la mano sobre una superficie de metal, se obtiene información sobre su rugosidad.



Figura 1.1. El microscopio de fuerzas, al igual que nosotros al tocar un objeto, hace uso de las fuerzas de interacción entre el objeto y la sonda para describir superficies.

1.2 Evolución de los microscopios de proximidad: Del STM a los modos dinámicos en microscopía de fuerzas.

El STM fue creado en 1981 y dado a conocer en 1982 cuando G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber y E. Weibel publicaron un trabajo [2] sobre un nuevo microscopio capaz de detectar una corriente eléctrica túnel, que atravesaba el vacío existente entre dos metales. El decaimiento exponencial de la corriente túnel con la distancia de separación de los metales era utilizado para obtener un perfil topográfico.



Figura 1.2. Imagen del primer STM.

Desde el punto de vista de la mecánica clásica, un electrón no puede superar una barrera de potencial superior a su energía. Sin embargo, según la mecánica cuántica, los electrones no están definidos por una posición precisa, sino por una nube de probabilidad. Esto provoca que en ciertos sistemas esta nube de probabilidad se extienda hasta el otro lado de una barrera de potencial de forma que el electrón puede atravesar la barrera, y contribuir a generar una intensidad eléctrica. Es a esta corriente eléctrica a la que se denomina corriente túnel y es la magnitud medible que utiliza el STM para tomar imágenes. Aunque el efecto túnel se conocía teóricamente desde el inicio de la mecánica cuántica en los años 20 del siglo pasado, no fue hasta 1971 cuando se hizo la primera medida de la corriente túnel entre dos metales a través del vacío [4].

El STM fue el primer microscopio de sonda local ya que utilizaba una estructura sólida para explorar las superficies. En un microscopio de efecto túnel la sonda es una punta generalmente metálica (metales de transición: Wolframio, Platino, Platino-Iridio). La punta se trata para eliminar los óxidos y para que sea lo más afilada posible. En condiciones ideales hay un solo átomo en el extremo de la sonda. La instalación consiste en un circuito eléctrico en el que están incluidas la muestra y la punta de medida. Como se ha apuntado anteriormente, el parámetro de medida es la intensidad de corriente túnel. Esta intensidad es del orden de los nanoamperios y, además, es muy sensible tanto a la distancia, como a la diferencia de tensión entre la punta y la muestra. Debido a esta sensibilidad todo el sistema debe estar controlado electrónicamente. Así, la adquisición de datos y los movimientos de la punta (realizados mediante dispositivos piezoeléctricos con precisiones que pueden llegar a los 0.05 \AA) son controlados por el usuario, a través de una unidad de control y un ordenador.

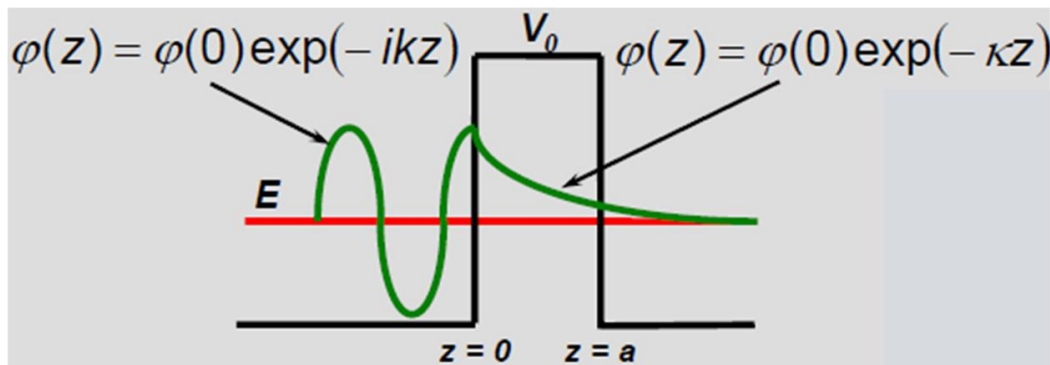


Figura 1.3. Esquema del efecto túnel en una barrera de potencial finita.

La dependencia de la corriente túnel con la distancia de separación d entre los dos electrodos es exponencial, en muy buena aproximación para valores bajos de voltaje [5].

$$I = A V e^{-\sqrt{\phi} d} \quad 1.1$$

Donde A es una constante que depende de la densidad de estados electrónicos en el sistema punta-muestra, $\Phi(x, y)$ es la función de trabajo (expresada en eV) en cada punto de la superficie, V el voltaje aplicado y d la distancia entre la punta y la muestra expresada en Å.

La dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia implica que una pequeña variación de la distancia se traduce en un gran cambio de la corriente túnel, lo que confiere al microscopio de efecto túnel una gran resolución (de hasta 0.01 Å) en la dirección perpendicular a la superficie. La gran resolución horizontal (por debajo de los 2 Å) se debe a que la punta macroscópica siempre tiene minipuntas (si no las tiene inicialmente se crean in situ). Dada la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia, sólo la minipunta más próxima a la muestra contribuye de manera importante a la corriente túnel. Para conseguir resolución atómica, esta mini punta debe terminar en un sólo átomo.

Los dos modos principales de operación del STM en su origen se muestran en la figura 1.4 [6]. En el modo de altura constante, la punta no toca la muestra, sino que se queda a una distancia elegida (del orden de Å) de la superficie. El controlador registra la trayectoria de la punta y entonces se puede desplegar la información como una imagen en escala de grises a manera de mapa de densidades o mapa topográfico. A la imagen se le puede agregar color sólo para mejorar el contraste y así observar mejor los cambios detectados. En el modo de corriente constante, se pasa la punta sobre la superficie mientras un sistema de realimentación, al detectar un cambio en la corriente túnel,

modifica la distancia de separación entre la punta y la muestra hasta obtener de nuevo la corriente inicial o de trabajo, de manera que esta queda constante a lo largo del proceso y es el movimiento de la punta al separarse o acercarse a la muestra, lo que informa de la topografía de la superficie.

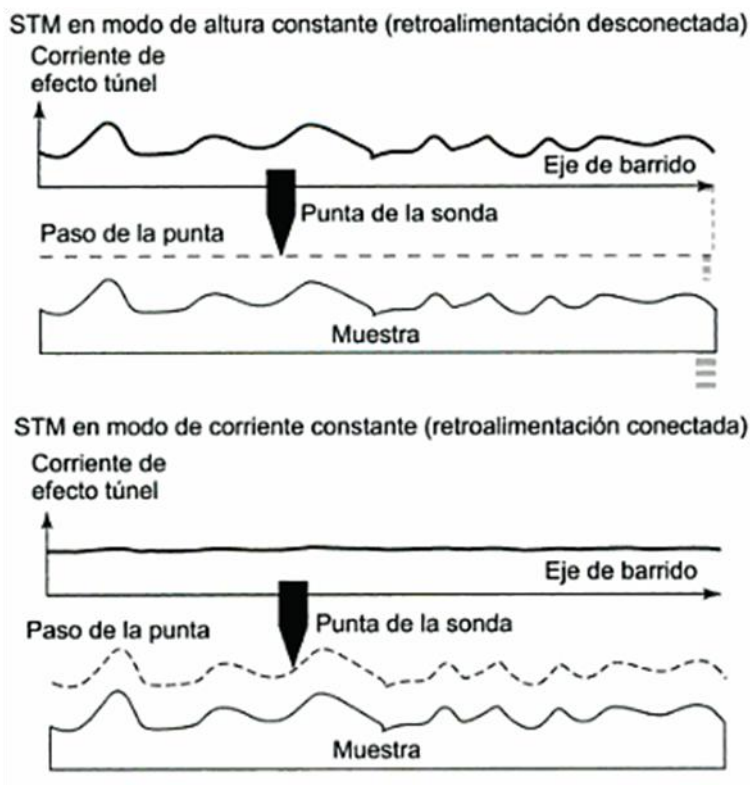


Figura 1.4. Modos de registro de imagen de un microscopio de efecto túnel.

Pronto se extendió el uso del STM como microscopio de alta resolución, sin embargo, este solo podía utilizarse con muestras conductoras. Con la invención por parte de Binnig, Gerber y C. F. Quate del AFM en 1986 [7], se extendió el concepto del STM a materiales de todo tipo. En este caso, ya no se podía utilizar una corriente eléctrica por lo que, como se ha visto en la tabla 1.1, la interacción utilizada era la fuerza entre las superficies. En el caso del STM tuvieron que pasar 10 años desde que se midiera la corriente túnel entre dos metales hasta que fuera utilizada para obtener información topográfica de superficies. En el caso del AFM, las fuerzas de atracción intermoleculares fueron descritas en el siglo XIX y a finales de los 60 D. Tabor, R.H.S. Winterton y J.N. Israelachvili crearon el *surface force apparatus* (SFA) [8, 9] que permitía medir las fuerzas de Van der Waals entre dos superficies, primero en aire y vacío y luego también a través de un medio líquido [10].

Si en el STM era la corriente túnel la magnitud que se medía, aquí es la deflexión de una micropalanca al ser presionada ligeramente sobre una superficie la que nos dará información de la fuerza de interacción entre punta y muestra ya que la micropalanca se comporta como un muelle elástico en el que la fuerza es proporcional a la deflexión. El primer microscopio de fuerzas utilizaba una punta de diamante pegada a un fino papel de oro como micropalanca y una punta de STM que se colocaba sobre el extremo de esta como sensor de su deflexión.

En un AFM, la fuerza total que origina la deflexión de la micropalanca es el resultado de fuerzas de largo y de corto alcance. Dado que hay fuerzas de interacción presentes en cualquier sistema, el uso del AFM se ha expandido desde la aplicación inicial ideada por Binnig para tomar imágenes de alta resolución hacia campos tan alejados de la física de materiales como la biología celular [11], la nutrición [12], o la andrología [13]. Si le echamos un vistazo a la *ISI web of knowledge* y buscamos artículos que incluyan las palabras “force microscopy” encontraremos más de 50000 resultados, dándonos una idea de la popularidad ha alcanzado esta técnica, ya que puede ser utilizado fácilmente en una gran variedad de medios, desde el ultra-alto vacío a las celdas de líquido.

Desde su invención, el AFM ha experimentado numerosos avances técnicos e innovaciones. Uno de los más importantes fue el cambio de aquella punta de STM que se utilizaba para detectar la deflexión de la micropalanca por el uso de fotodiodos [14, 15]. Aunque se puede alcanzar una resolución atómica sin ellos [16] e incluso obtener imágenes de células vivas [17], la facilidad de uso de los fotodiodos y su gran sensibilidad han hecho que sea la técnica más utilizada para detectar los cambios en la deflexión de la micropalanca.

Otro avance esencial, que incide de lleno en el contenido de este trabajo, fue la invención de los modos dinámicos de operación. Los primeros AFM trabajaban con la sonda del microscopio inmóvil sobre la superficie, de forma análoga al modo de operación de un STM, o en contacto con ella. Estando en contacto con la superficie, el microscopio alcanza una mayor resolución debido a la interacción con las fuerzas de corto alcance pero puede deformar la superficie y degradar la punta de la micropalanca. Cálculos teóricos de Jarvis y colaboradores [18] muestran que la degradación de la punta por la elevada fuerza ejercida impide alcanzar resolución atómica real salvo en situaciones experimentales muy específicas [19, 20]. Si se evita el contacto con la superficie al situar la sonda a cierta distancia de la superficie, las fuerzas de interacción accesibles son más débiles y se obtiene una menor resolución. Para incrementarla es preciso disminuir la distancia de separación entre la punta y la superficie pudiendo ocasionar lo que se conoce como *salto al contacto*. Al utilizar micropalancas de constante de fuerza relativamente baja ($k=5-50$ N/m) y debido al aumento de las fuerzas atractivas, el sistema se vuelve inestable al acercar la punta a la superficie hasta que la punta acaba pegándose a la superficie con la consiguiente deformación de esta. Utilizar

constantes de fuerza más alta permitiría alcanzar una menor inestabilidad e impedir el salto al contacto pero la micropalanca se comportaría como un muelle más duro perdiendo sensibilidad al cambio de las fuerzas de interacción. Esta forma de operar el AFM se conoce actualmente como modo estático en contraposición a los modos dinámicos de operación que aparecieron después para aumentar la resolución del modo estático. El modo estático también es conocido como modo de contacto por ser en esta circunstancia cuando más se utiliza el modo estático.

En 1991 se introduce el primero de los modos dinámicos: el modo de modulación en frecuencia o FM-AFM [21]. Frente a la micropalanca estática de los primeros AFM, en este modo se hace oscilar la micropalanca a una frecuencia cercana a la de resonancia en ausencia de interacción. Las fuerzas de interacción modifican la amplitud, la fase (respecto a la señal de excitación) y la frecuencia de esta oscilación por lo que las tres magnitudes dependen de la distancia entre la punta y la superficie. Para controlar el microscopio se introducen dos lazos de realimentación o *feedbacks*. El primer lazo de control aumenta o disminuye la distancia entre la punta y la muestra de forma que permanezca constante la frecuencia de la oscilación mientras la punta del microscopio recorre la superficie. Esta frecuencia es utilizada de forma similar al uso de la corriente eléctrica en el modo de corriente constante de un STM. La segunda realimentación mantiene la amplitud de la oscilación constante en cada punto sobre la superficie. Se puede obtener una imagen de la topografía de la superficie a partir de los movimientos del escáner que ajustan la distancia entre la punta y la superficie para mantener la frecuencia constante. En su origen, este modo se utilizaba con la punta oscilando mientras permanecía alejada de la muestra, sin llegar a tocarla nunca, por lo que también se conoce este método como AFM en no contacto o NC-AFM. En 1995 Giessibl aplica el concepto de la modulación en frecuencia para obtener resolución atómica [22]. Este modo consigue un gran aumento de la resolución lateral en la adquisición de imágenes en ultra-alto vacío ya que permitía explorar zonas cercanas a la muestra donde las fuerzas varían más rápidamente con la distancia y sin llegar a entrar en contacto con ella.

Unos años antes, en 1993 aparece el segundo de los principales modos dinámicos, el modo de modulación en amplitud o AM-AFM (amplitude modulation AFM) y es aplicado al principio para poder operar con amplitudes mayores a las del FM-AFM sin que la punta quede atrapada [23]. En este modo, de forma similar al FM-AFM, la micropalanca se hace oscilar a una frecuencia fija cercana a la de resonancia pero es la variación de la amplitud con la distancia de interacción la que utiliza el sistema de control para obtener la imagen topográfica. El sistema de realimentación mantiene la amplitud constante a lo largo de la adquisición de la imagen variando la distancia entre la micropalanca y la superficie. En un primer momento este modo era utilizado principalmente con la punta entrando en contacto intermitente con la superficie por lo que se le denominó modo *tapping* o de contacto intermitente. Más adelante, aunque se operara en este modo sin llegar a entrar en contacto con la muestra, se siguió utilizando la terminología de *tapping* para referirse a él. Frente a esta denominación

poco explicativa, la forma más clara de referirse al AFM operado en este modo es la de modulación en amplitud o AM-AFM por el uso que hace de la amplitud como parámetro de control de la realimentación.

1.3 Microscopía de fuerzas con modulación en amplitud (AM-AFM).

Dado que este trabajo se centrará en la microscopía de fuerzas con modulación en amplitud conviene realizar una descripción de esta técnica y resumir sus principales características de forma que queden claras las bases sobre las que se desarrollará posteriormente el trabajo.

Como se ha indicado anteriormente, en los modos dinámicos de la microscopía de fuerza se hace oscilar la micropalanca cerca de su frecuencia de resonancia mientras se recorre la muestra. El método más utilizado para hacer oscilar la micropalanca es la excitación mecánica por medio de un material piezoeléctrico situado en el soporte de la micropalanca y utilizando una señal sinusoidal, que en el modo de funcionamiento habitual, tiene una frecuencia que se hace coincidir con la frecuencia natural de la micropalanca o frecuencia de resonancia en ausencia de interacción (ω_0).

La vibración de la base es transmitida a la punta de la micropalanca que oscilará desfasada respecto a la señal de excitación y con una amplitud A , que toma el valor A_0 , denominado amplitud libre, cuando oscila lejos de la muestra, en ausencia de interacción. El desplazamiento de la punta oscilante sobre la superficie se efectúa mediante un sistema cuya principal componente es un cristal piezoeléctrico. La detección del movimiento de la micropalanca se realiza habitualmente mediante un haz láser que se hace incidir sobre el extremo oscilante de la micropalanca. El haz procede de un diodo láser de estado sólido y se recoge, una vez reflejado, en un fotodetector consistente en un fotodiodo segmentado en cuatro cuadrantes.

La figura 1.5 ilustra esquemáticamente los elementos básicos del funcionamiento del microscopio de fuerzas con modulación de amplitud. En él se muestran las dos magnitudes esenciales que caracterizan el funcionamiento del microscopio de fuerzas con modulación en amplitud: la amplitud de oscilación de la micropalanca (A) y el desfase (ϕ) entre esta oscilación y la que excita la micropalanca. Ambas magnitudes depende de la fuerza de interacción y por tanto varían según la distancia entre punta y muestra.

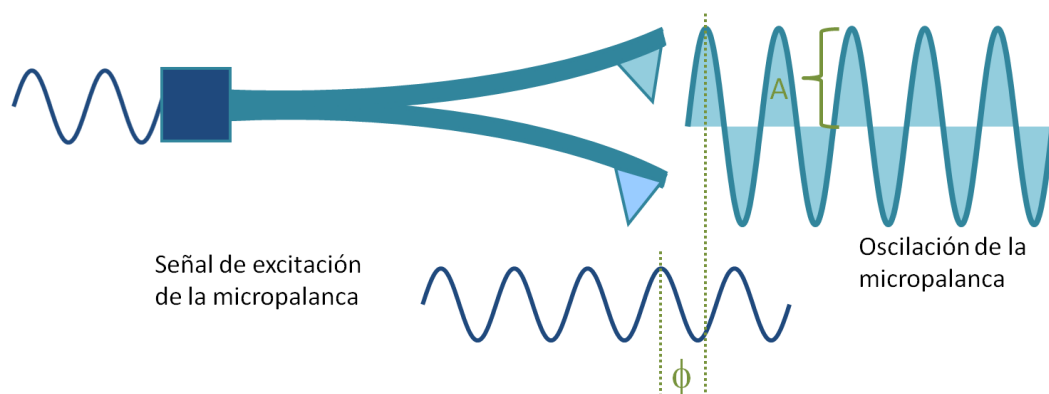


Figura 1.5. Esquema del movimiento de la micropalanca en AM-AFM y representación de la amplitud de oscilación (A) y el desfase (ϕ) de oscilación con respecto a la señal de excitación.

A continuación se describen tres posibles formas de obtener información mediante la utilización de un microscopio de fuerza: La adquisición de imágenes de topografía, imágenes de fase y la espectroscopía de fuerzas.

1.3.1 Imágenes de topografía.

Como se ha descrito anteriormente, para obtener imágenes de la topografía de la superficie objeto del estudio, se hace oscilar la micropalanca a una frecuencia cercana a la de resonancia y se va moviendo lateralmente a lo largo de la superficie. Cuando la topografía propia de la muestra hace que la distancia entre la punta y la muestra varíe, la fuerza de interacción también cambiará ya que depende de la distancia entre ellas, y esto provocará que la amplitud de oscilación de la micropalanca cambie. Esta variación de la amplitud de oscilación es detectada por el controlador del microscopio que inmediatamente separa o aleja la muestra de la punta mediante un sistema piezoeléctrico, de forma que al volver a la separación inicial se restaure la amplitud de trabajo. Este movimiento del sistema piezoeléctrico es el que dará la información sobre la topografía, que se puede representar creando un mapa bidimensional y asignando a cada pixel, mediante un código de colores, la distancia vertical recorrida por el piezo para separar o acercar la muestra a la punta y mantener la amplitud constante.

En la figura 1.6 se presenta una imagen de topografía de una muestra de oro tomada con una micropalanca recubierta también de una capa de oro. Se pueden caracterizar diversos materiales mediante el procesamiento y el análisis de la imagen de topografía y obtener así información sobre la rugosidad de la superficie, la altura de diferentes capas atómicas, la presencia de defectos, etc.

La presencia de materiales diferentes asociados con alturas diferentes en una muestra heterogénea, producirá que la imagen de topografía no será únicamente debida

al relieve sino que contendrá información composicional, arrojando medidas erróneas de la altura de cada elemento de la superficie [24, 25]. Sobre este tema se ahondará más a lo largo del capítulo siete donde se presenta un método para corregir el error en la medidas topográficas obtenidas sobre muestras heterogéneas.

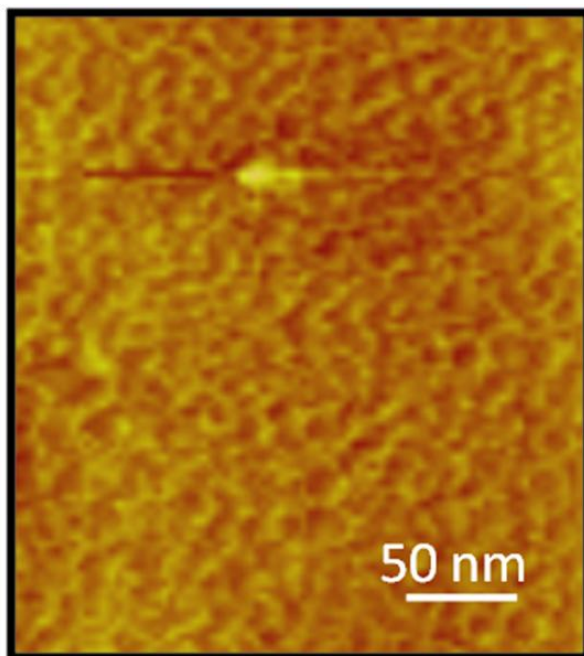


Figura 1.6. Imagen topográfica de una superficie de oro de rugosidad 0.5 nanómetros. La presencia de una partícula sobre la superficie destaca sobre la superficie de oro tomando un color más claro que esta.

1.3.2 Imágenes de fase. Contraste de fase y disipación de energía.

La medida del desfase de la oscilación respecto a la señal de excitación es el principal canal secundario que se suele utilizar para tomar imágenes de forma simultánea a la adquisición de imágenes topográficas. Estas imágenes de contraste de fase son especialmente útiles en polímeros y otras muestras heterogéneas [26-33] ya que permiten identificar distintos estados del mismo polímero (figura 1.7) o diferentes materiales entre sí, de forma que se pueda diferenciar entre varias especies químicas distintas en una misma muestra.

A lo largo del presente trabajo se estudiará la física subyacente a este contraste composicional, identificando su origen y explorando los límites de su resolución.

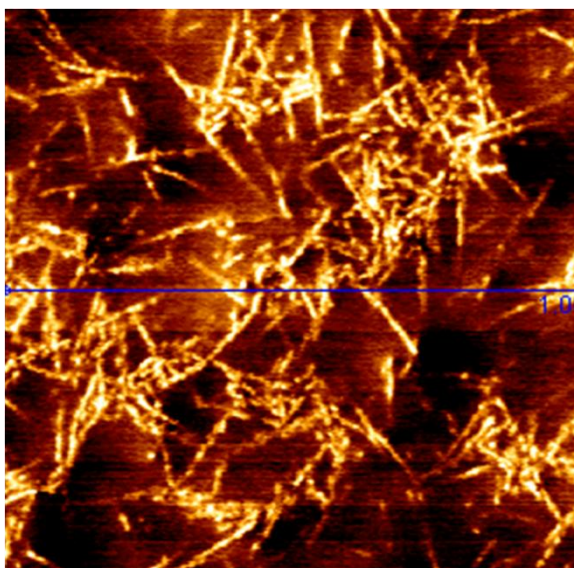


Figura 1.7. Imagen de fase tomada por Christian Dietz en una muestra de polipropileno donde se pueden distinguir, entremezclados, los estados cristalino (claro) y amorfo (oscuro) del polímero, tal y como aparece en [34].

1.3.3 Curvas de fuerza. Espectroscopía de fuerza.

Otra forma de obtener información mediante el uso de un AFM son las denominadas curvas de amplitud/fase frente a distancia. Se obtienen por un procedimiento análogo al de la obtención de las curvas de fuerza en el modo estático por lo que suelen referirse a ellas también del mismo modo. En dichas curvas, se realiza un proceso de acercamiento y alejamiento de la punta y la muestra, mientras se registran los valores de amplitud y fase para cada valor de distancia recorrida por el *piezo*. La distancia recorrida por el *piezo* y su velocidad son fijadas por el operador del microscopio.

En el caso del modo estático, en las curvas de fuerza se representa el valor de la deflexión en función de la distancia de separación entre la punta y la muestra. A partir de ella se puede obtener directamente la fuerza de interacción en función de la distancia a través de la ley de Hooke y es por lo que las curvas de fuerza toman su nombre. En los modos dinámicos la relación entre las magnitudes experimentales obtenidas con el microscopio y la fuerza de interacción ya no es tan inmediata pero al procedimiento de aproximar la micropalanca a la superficie y retirarla mientras se toman valores de

amplitud y fase (en el caso de modulación en amplitud) para cada distancia se le sigue conociendo como obtención de curvas de fuerza.

El aspecto general que presentan estas curvas en AM-AFM puede verse en la figura 1.8. En ella se han representado tanto la amplitud como la fase frente al desplazamiento del *piezoeléctrico*. En ellas pueden apreciarse tres regiones de comportamientos diferenciados tanto en la curva de amplitud como en la de fase.

Cuando la punta oscila alejada de la muestra, lo hace con una amplitud igual a la amplitud libre A_0 , que es un parámetro elegido por el operador del microscopio y con un desfase constante. Estos valores representan las soluciones de un oscilador forzado y amortiguado por lo que corresponden a una situación de ausencia de interacción. En la figura 1.8, este desfase constante es cero pues es como se obtiene de las medidas directas del microscopio utilizado. Sin embargo, este desfase puede ser elegido de forma que se adecue al criterio de selección escogido. En este trabajo se usará en adelante el convenio de representar la fase entre 0 y 180 ° de forma que el desfase en ausencia de interacción sea de 90° [35-44].

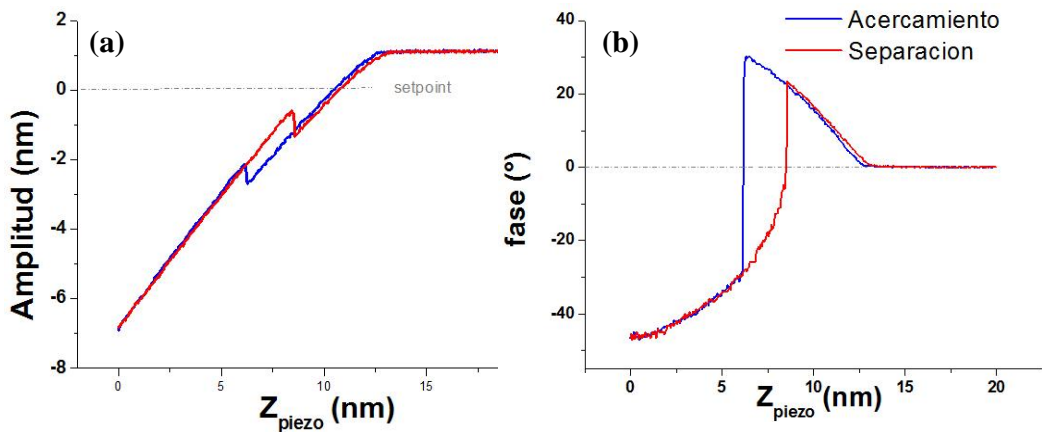


Figura 1.8. Curvas de (a) amplitud y (b) fase frente al desplazamiento del piezo durante un ciclo de acercamiento y separación de la punta respecto a la muestra.

Según disminuye la distancia entre la punta y la muestra, la amplitud comienza a disminuir de forma monótona y la fase a crecer. Esta zona se caracteriza por tener sus valores de fase por encima de 90° y se relaciona con valores de fuerza media menores que cero [45] (según el convenio de signos utilizado para medir la distancia, fuerzas negativas representan fuerzas atractivas, tendentes a disminuir la distancia entre los cuerpos que interactúan) por lo que se le conoce como régimen atractivo. Generalmente la punta no llega a tocar la muestra cuando está en este régimen, aunque puede hacerlo de forma intermitente, puesto que la amplitud de oscilación es menor que la separación

entre la muestra y la base de la micropalanca. En este régimen, las fuerzas que suelen medirse son fuerzas de largo alcance tipo Van der Waals o fuerzas electrostáticas.

La tercera región se corresponde con valores de fase menores de 90° , amplitudes mayores que las del régimen atractivo y está asociado a valores de la fuerza media positivos por lo que se le conoce como régimen repulsivo, ya que en él predominan las fuerzas de interacción repulsivas.

Como puede observarse en la figura anterior, entre los valores de un régimen y otro hay un salto que no se produce en el mismo punto para las dos curvas representadas en rojo y azul en cada gráfica. Las curvas azules muestran los valores obtenidos cuando la distancia entre la punta y la muestra disminuye y las rojas cuando aumenta. Por tanto, durante cierto rango de distancias, existen dos posibles valores de amplitud y fase para el mismo valor de *desplazamiento del piezo*. Esta biestabilidad [43] es clave en el funcionamiento del microscopio de fuerza atómica con modulación en amplitud y no se encuentra presente en otros modos dinámicos de AFM.

Experimentalmente, esta biestabilidad provoca que el ruido en las señales o una inestabilidad en la realimentación cuando se toman imágenes, puedan alterar el equilibrio de la solución y salte de una solución a otra provocando defectos en la adquisición de imágenes, cambios de contraste e incluso provocando que se dañen muestras blandas al pasar de un régimen de no contacto atractivo donde las fuerzas aplicadas pueden ser pequeñas, a uno de contacto repulsivo con grandes fuerzas, que modifiquen de forma irreversible la superficie objeto del estudio [46].

En la adquisición de imágenes de material biológico o sensible, el conocimiento exhaustivo del mecanismo de salto puede permitir modificar las condiciones del sistema para que se mantenga el microscopio en el régimen atractivo sin dañar la muestra pero incrementando la sensibilidad de la medida al permitir un mayor acercamiento de la punta. Esto se explorará a lo largo del capítulo seis junto con un estudio de los métodos que permiten obtener la fuerza de interacción a partir de los resultados experimentales obtenidos mediante estas curvas de fuerza, ya que el conocimiento de esta fuerza de interacción permitirá aumentar el conocimiento del mecanismo de salto entre regímenes además de aportar información muy valiosa sobre las propiedades de los materiales y su comportamiento.

1.4 Contexto científico.

Haciendo un estudio de los artículos publicados con las palabras clave “STM” “MFM”, “LFM”, “KPM”, “FMM”, “SNOM” o “AFM” desde el 2003 al 2006, el 70% de los artículos encontrados correspondían a AFM, el 20% a STM y el resto a otras técnicas diversas. Por tanto, la técnica que estaba teniendo un mayor desarrollo los últimos años era el microscopio de fuerzas AFM. Esto es debido a su capacidad de

medir cualquier tipo de muestras (no sólo conductoras o semiconductoras como ocurre con el STM), sobre todo biológicas, a una mayor velocidad de acceso y medida, a una mayor independencia de la punta ya que al disponer de un área de interacción mayor es más estable frente a cambios de punta y a la posibilidad de obtener resolución de superficies a escala atómica. El AFM aporta, además, información espectroscópica que puede servir para obtener la resolución química de las superficies y con una interpretación más directa. Debido a su potencial como herramienta para materiales biológicos no conductores, el AFM es el microscopio más utilizado en todo lo referente a muestras biológicas.

La gran importancia de la invención del STM, derivaba de la capacidad de resolver a escala atómica las superficies de los materiales en estudio marcando la evolución de las microscopías de campo cercano en sus primeros años de desarrollo. Se realizaron muchos trabajos mostrando imágenes de manipulación de átomos, corrales cuánticos y otras configuraciones atómicas[3, 47-49]. Más adelante se logró alcanzar la capacidad nanotecnológica de esta microscopía, desarrollándose técnicas de litografía para la fabricación de dispositivos de dimensiones características inferiores a los 10 nanómetros [50-52].

Recientemente, las líneas de investigación en cuanto a la fabricación de dispositivos han tomado otras vías como la *autoorganización* [53, 54] o el interés por medir las propiedades de un solo átomo o de una sola molécula de cara a la posible fabricación de dispositivos a partir de los componentes más básicos: la carga de un átomo individual [55], el spin de un sólo átomo [56], la vibración de una molécula [57]. Una línea de investigación claramente en auge son las moléculas orgánicas: *Fullerenos* (*buckyballs* y nanotubos), grafeno, perilenos, phtalocianinas, oligotiofenos, etc. por su interés en la fabricación de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos [58-67].

La resolución atómica del STM que originó los primeros trabajos sobre la microscopía de fuerzas fue pronto reproducida por el AFM en modo contacto al visualizar escalones de calcita donde se apreciaban defectos en la periodicidad de la red [19]. Utilizando el modo de modulación en frecuencia se pudo obtener también resolución atómica al trabajar en ultra alto vacío [22]. No obstante, el FM-AFM demostró ser capaz de obtener imágenes de alta resolución en medios con menor Q [68] y finalmente se consiguieron imágenes de resolución atómica en medios líquidos [69]. Por su parte, el AM-AFM demostró ser el primero en ser capaz de adquirir imágenes en líquidos [70] y ha conseguido obtener imágenes de alta resolución de materiales blandos en su medio natural [71-74]. Recientemente se han obtenido resultados con resolución molecular [75].

La microscopía de fuerzas no ha dejado de avanzar desde su creación y abrir nuevos campos de experimentación. Se han añadido nuevos canales de información, como la fase entre la señal de excitación y la oscilación de la micropalanca, que permite observar cambios composicionales en muestras heterogéneas [28, 38, 44] y obtener

información sobre la disipación de energía [35, 41, 76-79]. Se pueden obtener mapas de contraste químico a través de la información sobre disipación de energía [44, 74, 80] o mediante espectroscopía de fuerzas [81-85], permitiendo la identificación de diferentes partes dentro de una misma molécula [71, 86] o la obtención de resolución composicional de superficies a escala atómica [87]. Se han desarrollado nuevos modos de operación que permiten incrementar las funcionalidades de los microscopios [88-97] tanto en vacío, aire o en medios líquidos. Se ha conseguido manipular átomos a temperatura ambiente en superficies no conductoras [98-100] y se han podido capturar procesos biológicos en movimiento [101], además de poder medir las fuerzas necesarias para realizar determinados de estos procesos biológicos [102].

1.5 Objetivos y estructura del trabajo.

A la hora de desarrollar un trabajo científico en el área de la microscopía de fuerza, el contexto científico definía una serie de líneas de investigación de vanguardia debido a la presencia de preguntas abiertas, necesidades y posibles mejoras que por su interés intrínseco pueden resumirse en los siguientes cinco apartados:

- El estudio de materiales orgánicos, materiales con interesantes aplicaciones en dispositivos electrónicos.
- La microscopía de fuerzas no invasiva y su utilización en líquidos para el estudio de materiales biológicos que no pueden ser dañados.
- Obtención de información cuantitativa de las propiedades de los materiales bajo estudio e identificación química.
- Detección de reacciones biológicas o químicas en micropalancas funcionalizadas (biosensores).
- Otras microscopías de campo cercano, como la microscopía de fuerzas magnéticas MFM o la microscopía de sonda Kelvin (Kelvin Probe Microscopy) que dan lugar a propiedades de otro tipo.

Este trabajo incide en el primero, en el segundo y sobre todo en el tercero de estos apartados.

Al inicio de la tesis, la utilización de imágenes de fase constituía una herramienta poderosa para obtener información, con gran resolución espacial, sobre la composición, fricción, adhesión y viscoelasticidad de la superficie de la muestra con independencia de artefactos topográficos. Sin embargo, el contraste composicional no podía transformarse aún en información cuantitativa sobre las propiedades de los materiales. Esto es debido a la falta de un conocimiento profundo sobre los diferentes factores que intervienen en la modificación de la fase durante un experimento de AFM. Para que las imágenes de fase pudieran desarrollarse y ser utilizadas como herramientas para el análisis cuantitativo de las propiedades de los materiales en la nanoescala, es necesario, entre otras cosas, un conocimiento teórico y experimental preciso sobre la

variación de la fase con los parámetros experimentales y sobre los procesos de disipación de energía que se producen entre la punta y la muestra.

Este trabajo pretende responder a alguna de las cuestiones abiertas sobre los mecanismos de disipación de energía existentes durante un experimento de AFM, permitiendo aumentar el conocimiento sobre las fuerzas de interacción entre la punta del microscopio y los distintos materiales y su efecto en el comportamiento del microscopio. De esta forma pueden identificarse los diferentes procesos de disipación y extraerse información cuantitativa sobre las propiedades de los materiales además de posibilitar una mayor comprensión sobre la dinámica del sistema punta-muestra que permita incrementar la resolución del microscopio.

Las herramientas utilizadas para llevar a cabo los objetivos han sido eminentemente teóricas. No obstante se ha prestado especial atención a la labor del investigador experimental que pudiera leer este trabajo por lo que se han utilizado diversas simulaciones numéricas apoyadas en distintos experimentos para aportar herramientas de carácter práctico y resultados útiles que permitan optimizar el rendimiento del microscopio y ayudar en la obtención de medidas cuantitativas.

Para dar cuenta de los resultados alcanzados, este trabajo se ha dividido en 8 capítulos. En este primero se describen las características principales de la microscopía de fuerzas modulada en amplitud, se detalla el contexto científico y se exponen la motivación y los objetivos concretos del trabajo de investigación. Los siguientes cuatro capítulos están dedicados al estudio de los procesos de disipación de energía, su modelado matemático e identificación experimental así como a la posible aplicación para la obtención de medidas cuantitativas. El sexto y séptimo aportan información sobre la dinámica del sistema y las fuerzas de interacción de forma que se pueda mejorar la sensibilidad de las medidas operando en no contacto y medir con precisión la topografía. Por último, en el octavo capítulo se expone un resumen global del trabajo con las conclusiones más relevantes del mismo.

A continuación se detalla de forma más concreta el contenido de cada capítulo entre la introducción y las conclusiones:

El segundo capítulo muestra el modelo teórico general utilizado para describir la dinámica del microscopio de fuerza atómica en modulación de amplitud.

El tercer capítulo detalla la elaboración de la teoría necesaria para describir e identificar los procesos de disipación de energía a través de simulaciones numéricas y el desarrollo de ecuaciones analíticas.

En el cuarto capítulo se aplica la teoría sobre disipación de energía a la identificación experimental de procesos de disipación permitiendo la elaboración de

curvas patrón de identificación y el acceso a medidas cuantitativas sobre propiedades de los materiales.

El quinto capítulo se centra en la identificación de los procesos moleculares responsables de la disipación asociada a las fuerzas de adhesión, demostrando la viabilidad, no solo de identificar los procesos de disipación, sino de asociarlos a mecanismos atómicos y moleculares mediante técnicas de múltiple escala.

El sexto capítulo analiza las diferentes técnicas existentes de reconstrucción de la fuerza de interacción y la idoneidad de cada una en diferentes condiciones experimentales. La recuperación de la fuerza de interacción permite determinar las condiciones experimentales que permiten mejorar la sensibilidad del microscopio incrementando su señal.

El séptimo capítulo analiza el mecanismo de obtención de la señal de topografía y se presenta una solución mediante el uso de curvas de fuerza al problema intrínseco de medida en superficies heterogéneas que da lugar a artefactos topográficos, errores de altura e inversión de contraste.

Capítulo 2: Modelo teórico para describir el AM-AFM

En este capítulo se describe la ecuación de movimiento del sistema que forman la micropalanca oscilante y la muestra, las fuerzas de interacción que rigen el comportamiento del microscopio y los distintos métodos para encontrar las soluciones de la ecuación y su comportamiento, de forma que se obtenga un conocimiento más profundo sobre el sistema. Esto dará lugar, tras realizar algunas aproximaciones, a varias relaciones analíticas que relacionan las magnitudes medidas experimentalmente.

2.1 Ecuación de movimiento.

El sistema experimental registra la oscilación de la micropalanca a partir de la detección del movimiento del extremo de la micropalanca en el que se encuentra la punta. Por otro lado, las propiedades de la muestra influyen en el movimiento de la micropalanca a través de la interacción entre la superficie de la muestra y la punta. Por tanto, el modelo teórico debe describir el movimiento de la punta y considerar el conjunto de diferentes fuerzas que actúan sobre ella.

La micropalanca y la punta del microscopio componen un sistema oscilante sometido a una excitación periódica (oscilación forzada) que produce su oscilación en un medio que disipa energía (la oscilación es amortiguada por el medio). Por tanto, el modelo más básico por el que se puede aproximar este sistema es el de un oscilador amortiguado y forzado de masa puntual restringido a moverse en una única dimensión. Además de los elementos propios de este oscilador, el modelo debe incluir la interacción entre la punta y la superficie de la muestra. En el caso general, esta contribución confiere un marcado carácter no lineal al modelo de oscilador de masa puntual planteado.

La ecuación (2.1) constituye la *ecuación de movimiento* en una dimensión de un oscilador no lineal amortiguado y forzado de masa puntual:

$$m\ddot{z} = -kz - \gamma\dot{z} + F_0 \cos \omega t + F_i(z) \quad (2.1)$$

El primer miembro de la ecuación representa la fuerza total que actúa sobre la masa puntual m que representa a la punta y a la micropalanca. En el segundo miembro aparecen cuatro términos correspondientes a las fuerzas que actúan sobre la masa puntual: el primer término representa la respuesta elástica lineal del oscilador a una elongación z , siendo k la constante elástica del oscilador. El segundo término describe la amortiguación del sistema siendo γ el coeficiente de amortiguamiento. El tercero contiene la fuerza de excitación externa, caracterizada por una amplitud F_0 y una frecuencia angular ω . Por último, el término $F_i(z)$ incluye el conjunto de fuerzas de interacción entre la punta y la superficie de la muestra.

La micropalanca se caracteriza por su masa m , la constante elástica k , su frecuencia natural $\omega_0=2\pi f_0$ y su factor de calidad Q mientras que la punta viene definida por su radio de curvatura R .

La variable dependiente $z(t)$ representa la posición del oscilador respecto a su posición de reposo en ausencia de interacción (z_c). Esta distancia z_c es uno de los parámetros más relevantes del sistema, pues el funcionamiento del microscopio se basa en la dependencia de la amplitud con esta distancia. A lo largo de la tesis se hará referencia a z_c , no solo como la posición de reposo o equilibrio en ausencia de interacción sino como el desplazamiento del piezoeléctrico.

La deflexión media (z_0) se define como lo que se desplaza la posición de equilibrio del oscilador cuando hay interacción respecto a cuando no la hay y que venía descrita por z_c . Por tanto, la posición de equilibrio en presencia de una fuerza de interacción vendrá dada por la suma de z_c y z_0 .

A la hora de obtener las fuerzas de interacción, es necesario conocer la distancia existente entre el oscilador y la superficie d . Para calcular las fuerzas atractivas dependientes inversamente con la distancia (van der Waals o electroestáticas) es necesario introducir el parámetro d_0 . Es necesario introducir una distancia no nula como cota mínima ya que un valor de distancia tendente a cero ocasionaría valores de fuerza tendentes a infinito. d_0 es la distancia interatómica media e indica cuándo los átomos de la punta entran en contacto con los de la superficie dando lugar a la aparición de fuerzas repulsivas de contacto. Un valor adecuado para esta distancia interatómica según la literatura es $d_0=0.165$ nm [45, 103]

La distancia entre la punta y la muestra en un instante t viene dada por la suma $d(t)=z(t)+z_c$. La figura 2.1 ilustra el significado de z , z_c , z_0 , d , y d_0 .

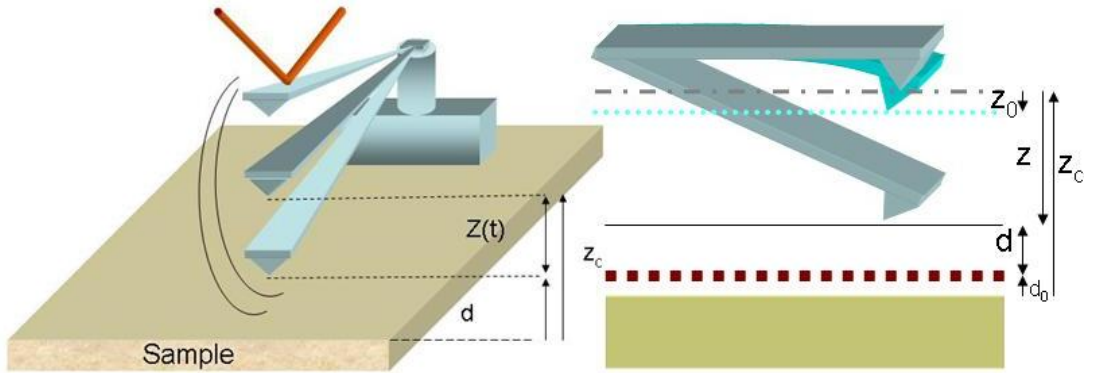


Figura 2.1. A la izquierda se muestra un diagrama del movimiento de la micropalanca sobre una superficie y a la derecha un esquema del modelo de oscilador no lineal amortiguado y forzado de masa puntual en una dimensión.

La aplicación de la ecuación de movimiento (2.1) para describir el movimiento de la micropalanca lleva implícitas una serie de aproximaciones que conviene señalar. En primer lugar, se asume una respuesta elástica lineal de la micropalanca, de modo que, según la ley de Hooke, la fuerza media necesaria para producir una deflexión determinada de la micropalanca es proporcional a la magnitud de dicha deflexión.

$$\langle F(x) \rangle = -k \cdot x \quad 2.2$$

La constante de proporcionalidad es la constante elástica de la micropalanca k . La aproximación anterior es válida en el límite de pequeñas oscilaciones. En el caso que nos ocupa, las amplitudes de oscilación habituales (1-100 nm) son muy pequeñas en comparación con la longitud típica de las micropalancas (100-200 μm) por lo que la aproximación es aplicable.

La segunda aproximación importante concierne al término de amortiguación. En la descripción de cualquier sistema oscilatorio amortiguado, se acostumbra a describir el grado de amortiguamiento del sistema en función del factor de calidad Q , que se puede describir como el cociente entre la frecuencia a la que se hace máxima la amplitud en ausencia de interacción y el coeficiente de amortiguamiento.

$$Q = \frac{\omega_{A_{\max}}}{\gamma} = \sqrt{\frac{\omega_0^2}{\gamma^2} - \frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

En el modelo considerado, el término de amortiguamiento representa la fuerza de rozamiento hidrodinámico con el medio, y se asume que dicha fuerza es

independiente de la posición. Esta aproximación equivale a asumir un factor de calidad Q constante e independiente de la posición z y de la distancia z_c .

La tercera aproximación relevante implícita en la ecuación de movimiento es el carácter cuasi-estático de la fuerza de interacción punta-muestra. El tiempo de relajación elástico de la muestra se asume despreciable comparado con el periodo de la oscilación de la micropalanca, es decir, la respuesta de la muestra a un cambio en la posición de la punta se asume inmediata comparada con el periodo de la oscilación. De modo que el material recupera su estado de equilibrio entre cada ciclo periódico de interacción punta-muestra. Esta aproximación se traduce en considerar que la fuerza de interacción depende de forma explícita únicamente de la separación instantánea entre punta y muestra (d) y no del tiempo.

La última aproximación especialmente relevante implícita en la ecuación de movimiento se refiere al carácter de masa puntual y unidimensional del oscilador considerado en el modelo. Una micropalanca real es un objeto en tres dimensiones cuyas vibraciones pueden presentar varios modos de oscilación. El modelo considerado supone despreciar la contribución a la oscilación de todos los modos longitudinales de orden superior al fundamental, así como de todos los modos de torsión o transversales de la micropalanca. Diversos trabajos apoyan esta aproximación ya que, en las condiciones experimentales más habituales y excitando, en aire, la micropalanca cerca de su frecuencia natural, la contribución de los modos superiores a la oscilación es pequeña respecto de la del modo fundamental [32, 104-107].

Sin embargo, los modos superiores de oscilación sí son necesarios para explicar la dinámica de la micropalanca cuando esta se excita lejos de la resonancia, cuando se usan los armónicos de la frecuencia fundamental o se excitan modos superiores de vibración tanto flexurales como torsionales o transversales [108-110]. La contribución de modos superiores no pueden despreciarse tampoco en los métodos de excitación multifrecuencia que han aparecido recientemente [111] y que permiten excitar simultáneamente varios modos de la micropalanca con ventajas en la resolución de las imágenes adquiridas y en el contraste composicional [94, 112-122].

2.2 Fuerzas de interacción.

Las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra que se utilizarán en este trabajo, constan de las propiedades fundamentales de las fuerzas de interacción presentes en los experimentos de Microscopía de Fuerzas en las condiciones más habituales [42, 46, 104]. La fuerza de interacción considerada depende de forma no lineal de la distancia. Incluso los modelos más básicos de mecánica de contacto entre superficies (por ejemplo, el modelo de Hertz [123]) implican un comportamiento no lineal de la fuerza repulsiva entre las superficies en contacto. Por otra parte, la fuerza de interacción punta-muestra consta de dos componentes, una atractiva y otra repulsiva

[124, 125]. Por último, las componentes de la fuerza de interacción consideradas describen las propiedades de las muestras en términos de parámetros y constantes de uso común en Física de Materiales, Física de Superficies y Física del Estado Sólido en general, tales como los módulos de elasticidad, la energía de adhesión, constante de Hamaker y la viscosidad.

A continuación, se dan detalles adicionales sobre las componentes consideradas para el modelo de interacción punta-muestra empleado a lo largo de este trabajo. Como componente atractiva de largo alcance, el modelo incluye la fuerza tipo Van der Waals entre una esfera y un plano que representan la punta y la muestra respectivamente. Para la contribución repulsiva se emplean los modelos de mecánica de contacto DMT o JKR en función de las propiedades elásticas del material [126, 127]. Como contribuciones no conservativas se consideran fuerzas de contacto viscoelásticas, la introducción de histéresis y fuerzas dependientes de la velocidad de la oscilación.

2.2.1 Fuerzas de largo alcance.

Las fuerzas intermoleculares de Van der Waals son, en el caso general, significativamente menos intensas que otras interacciones atractivas de largo alcance, como, por ejemplo, las fuerzas electrostáticas de Coulomb, dado que el potencial de estas fuerzas depende inversamente con la distancia como $1/d^6$. Sin embargo, las fuerzas de van der Waals juegan un papel de la máxima influencia en Microscopía de Fuerzas, pues están presentes en todas las situaciones de relevancia experimental y definen el carácter de muchos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Partiendo de un potencial interatómico de van der Waals proporcional a $-1/d^6$ y considerando esta interacción no retardada y aditiva, las energías de interacción entre todos los átomos de una esfera y un plano, se pueden integrar para obtener la energía de interacción total entre dichos cuerpos. La fuerza correspondiente a dicha interacción resulta [103]:

$$F_{vdw} = -\frac{HR}{6d^2} \quad (2.4)$$

Donde R es el radio de la punta, d es la distancia entre punta y muestra en ausencia de contacto, y H es la constante de Hamaker del sistema punta-medio-superficie. H constituye uno de los parámetros característicos del sistema. En la bibliografía se pueden encontrar diferentes trabajos que proporcionan valores teóricos y experimentales para la constante de Hamaker de algunos de los materiales habitualmente involucrados en los experimentos de Microscopía de Fuerzas [128, 129]. La aproximación de la punta del microscopio como una esfera en lugar de una geometría más realista (cónica, paraboloides...), se justifica teniendo en cuenta la fuerte caída del potencial interatómico con la distancia ($1/d^6$). Este hecho permite esperar diferencias

cuantitativas muy pequeñas entre la geometría esfera-plano considerada y cualquier otra, debido a que solo los átomos cercanos al extremo de la punta contribuyen de forma relevante a la fuerza de interacción total, tal y como puede apreciarse en la figura 2.2.

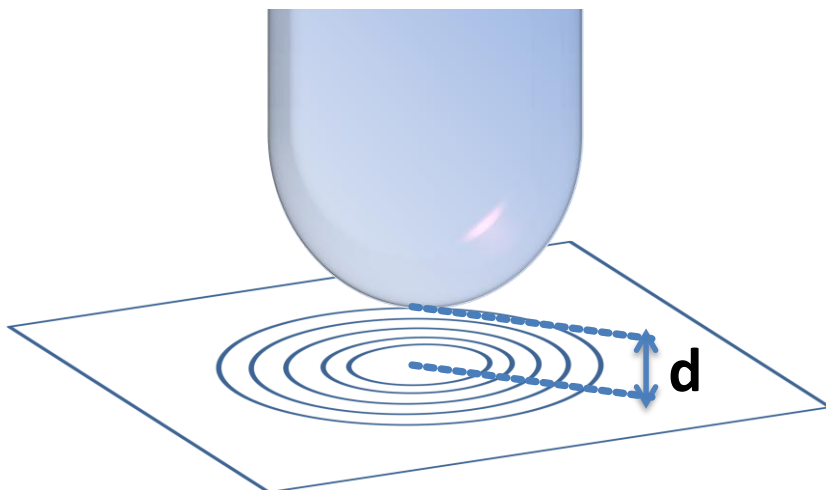


Figura 2.2. Todos los átomos de la punta interactúan con cada uno de los átomos de la superficie, pero la intensidad de la interacción entre los más próximos entre sí será mucho mayor que la correspondiente al resto de interacciones.

2.2.2 Fuerzas de corto alcance.

Los materiales elásticos se describen mediante las denominadas ecuaciones constitutivas, que describen la respuesta elástica del material independientemente de su geometría [130]. Estas ecuaciones establecen la relación entre el tensor de tensión y el tensor de deformación por unidad de longitud. La solución general de la ecuación constitutiva para materiales elásticos e isotrópicos proporciona relaciones entre la deformación, el área de contacto y la fuerza entre dos esferas en contacto.

Para nuestro modelo interesa conocer la fuerza de interacción elástica de contacto entre la punta y la muestra en función de la separación entre ambas, es decir, de la deformación δ . En teoría de elasticidad se resuelve el problema del contacto entre dos superficies esféricas (paraboloides) asumiendo una geometría simétrica respecto al eje z y una carga o fuerza F aplicada en la dirección del eje de simetría. Si se hace uno de los radios tender a infinito el problema corresponde al contacto entre una esfera y un plano.

La descripción en detalle de la deducción de dicha solución escapa a los objetivos de este capítulo. Baste decir que al obtenerla, dependiendo de las

aproximaciones que se tengan en cuenta, la forma de la solución depende, principalmente, de la carga aplicada y del modulo de Young reducido de los materiales.

Este módulo de Young reducido se obtiene a partir de los módulos de Young de la esfera y del plano y sus respectivos coeficientes de Poisson ν mediante la aplicación de la ecuación (2.5).

$$\frac{1}{E_r} = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right) \quad (2.5)$$

La relación entre fuerza y deformación entre una esfera y un plano, para materiales elásticos viene dada por la ecuación de Hertz [131]:

$$F_H = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} \delta^{3/2} \quad (2.6)$$

Donde δ es la profundidad de penetración de la punta, E el modulo de Young reducido y R el radio de la esfera. Esta ecuación puede ser aplicada cuando la adhesión es despreciable, no hay fricción entre los materiales y las áreas de contacto son pequeñas en relación con el tamaño de los objetos. No tiene en cuenta fuerzas atractivas y en ausencia de carga, el área de contacto y la deformación son nulas.

En el modelo creado por Derjaguin, Muller y Toporov (modelo DMT) [126], se considera la deformación dentro del área de contacto, como una deformación Hertziana a la que puede aplicarse la ecuación (2.6). Fuera del área de contacto, no hay deformación pero existen fuerzas atractivas de largo alcance responsables de la adhesión. Ésta fuerza de adhesión es la fuerza necesaria para separar dos superficies y está caracterizada por la energía superficial γ .

$$F_{DMT} = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} \delta^{3/2} - 4\pi R \gamma \quad (2.7)$$

En el modelo de Johnson, Kendall y Roberts (modelo JKR) [127], las fuerzas atractivas se tienen en cuenta también dentro de la zona de contacto. Son fuerzas atractivas de corto alcance que generan tensiones y deformaciones en esta área de contacto. Debido a la adhesión se aumenta el radio de contacto y este es distinto de cero en la separación. En este modelo, la relación entre deformación y fuerza viene dado por:

$$\delta = \left(\frac{9\pi^2 R \gamma^2}{E_r^2} \right)^{1/3} \left[\left(\frac{F_{JKR}}{3\pi R \gamma} + 2 + 2 \sqrt{\frac{F_{JKR}}{3\pi R \gamma} + 1} \right)^{2/3} - \left(\frac{F_{JKR}}{3\pi R \gamma} + 2 + 2 \sqrt{\frac{F_{JKR}}{3\pi R \gamma} + 1} \right)^{1/6} \right] \quad (2.8)$$

La aplicación del modelo DMT es válida en sistemas de rigidez alta, adhesión baja y radios de curvatura pequeños, y tiende a subestimar el área de contacto real en materiales más blandos. El modelo JKR se aplica en materiales de bajo módulo de Young (menor de 1 GPa), y valores elevados de adhesión y radio de curvatura. El modelo tiende a subestimar la fuerza de interacción para una deformación dada [132-134]. A lo largo de los sucesivos capítulos de la tesis, el modelo DMT se emplea en general cuando los materiales implicados presentan valores altos del módulo de Young (típicamente $E > 1$ GPa). Cuando los materiales implicados presentan valores bajos del módulo de Young se considera el modelo JKR.

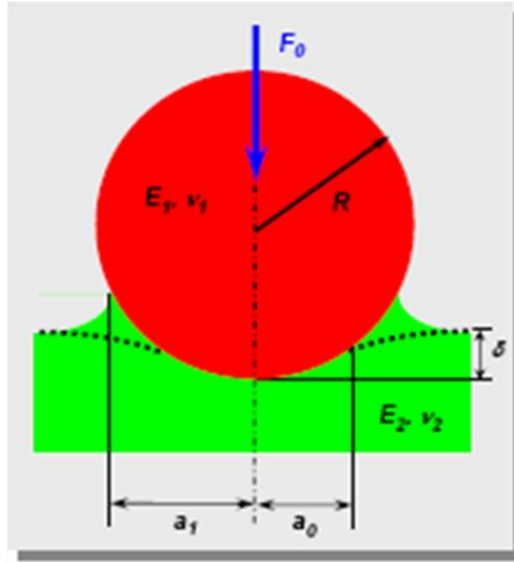


Figura 2.3. Esquema de deformación de un plano en contacto con una esfera. En el modelo DMT, el radio considerado del área de contacto (a_0) es menor que el del modelo JKR (a_1).

El comportamiento continuo de la fuerza de interacción con la distancia hace que las fuerzas de largo alcance y las fuerzas de corto alcance sean iguales en un punto. Se ha considerado que esto ocurre en d_0 , es decir, cuando la punta entra en contacto con la superficie. En este punto, la fuerza de corto alcance dada por el modelo DMT o JKR correspondiente a $d=d_0$ se iguala a la fuerza de van der Waals en ese punto. Esto establece una relación entre la constante de Hamaker y la energía de superficie que

viene descrita por las ecuaciones (2.9) y (2.10) para el modelo DMT y el JKR respectivamente.

$$4\pi R\gamma = \frac{HR}{6d_0^2} \Rightarrow H = 24\pi d_0^2 \gamma \quad (2.9)$$

$$\frac{8}{3}\pi R\gamma = \frac{HR}{6d_0^2} \Rightarrow H = \frac{48}{3}\pi d_0^2 \gamma \quad (2.10)$$

2.2.3 Fuerzas no conservativas.

Las fuerzas conservativas son definidas como aquellas cuyo trabajo, realizado a lo largo de una trayectoria cerrada, sea nulo. En este trabajo no analizaremos fuerzas electromagnéticas por lo que en el conjunto de fuerzas de interacción estudiadas, una fuerza conservativa es aquella que depende exclusivamente de la posición y no de derivadas superiores respecto del tiempo. Una fuerza disipativa es aquella que no es conservativa y por tanto, dependerá de la velocidad además de la posición.

Salvo por la formación y ruptura del cuello de adhesión que contempla el modelo JKR, las componentes de la fuerza de interacción punta-muestra consideradas en los apartados precedentes tienen carácter conservativo. Dado que uno de los principales objetivos de este trabajo es estudiar el origen de los procesos de disipación de energía que ocasionan el contraste de fase observado en los experimentos de AFM, es importante introducir modelos de disipación dentro de estas fuerzas y así poder explicar el comportamiento observado experimentalmente.

La energía superficial de dos sólidos en contacto puede ser diferente cuando las superficies de los mismos se aproximan o se separan [103]. Esto es debido a que los procesos de creación y ruptura de enlaces entre los átomos de las superficies en contacto pueden presentar fenómenos irreversibles que modifican la configuración del sistema y permiten tener diferentes valores de la energía superficial para una misma separación entre la punta y la muestra [135]. Además, durante la aproximación y separación de los sólidos, las protuberancias de las superficies pueden sufrir deformaciones plásticas irreversibles a escala nanométrica que dan lugar a la disipación de energía. El efecto global de estos procesos se puede describir introduciendo un valor de la energía de superficie durante la aproximación γ_1 y un valor diferente γ_2 durante la separación tales que $\gamma_2 < \gamma_1$ [136].

En el modelo de interacción entre la punta y la muestra considerado en esta tesis se contempla la presencia eventual de histéresis en la energía de adhesión. La histéresis en la energía de adhesión puede introducirse indistintamente en los modelos DMT y JKR de mecánica de contacto. Debido a la dependencia de la fuerza de adhesión con γ

(ver ecuaciones (2.9) y (2.10)), el principal efecto de la histéresis en γ es la aparición de valores diferentes de la fuerza de adhesión para la aproximación y para la separación entre la punta y la muestra tal y como puede apreciarse en la figura 2.4 y en la ecuación (2.11) para el caso del modelo DMT.

$$4\pi R\gamma_i = F_{adhi} \neq F_{adlv} = 4\pi R\gamma_v \quad (2.11)$$

Para introducir una fuente de disipación en la fuerza de largo alcance se le añade a la fuerza de van der Waals que es conservativa una componente disipativa con la misma dependencia espacial que la parte conservativa pero proporcional al signo de la velocidad [78]. Este hecho origina que la fuerza de largo alcance tome valores diferentes para la aproximación y para la separación entre la punta y la superficie.

$$F_{vdW}^i = -\frac{\alpha_i}{d^2} = -\frac{HR}{6d^2} \quad F_{vdW}^v = -\frac{\alpha_v}{d^2} = -\beta \frac{HR}{6d^2} \quad (2.12)$$

La expresión completa de la fuerza de largo alcance y que tiene en cuenta esta dependencia con el signo de la velocidad es la siguiente:

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6d^2} \left[\frac{(\beta+1)}{2} + \frac{(\beta-1)}{2} \frac{\dot{d}}{|\dot{d}|} \right] \quad (2.13)$$

La tercera y última interacción no conservativa que se considera en esta tesis, es una fuerza de contacto viscoelástica, es decir, proporcional a la velocidad de la punta durante el contacto entre punta y muestra. Existen diversas evidencias experimentales del comportamiento viscoelástico de muchos materiales habitualmente involucrados en experimentos de microscopía de fuerzas, especialmente polímeros [137] y muestras biológicas como células, membranas celulares y diferentes películas orgánicas [138].

En el modelo de viscoelasticidad definido por Voigt la contribución viscosa a la tensión es linealmente proporcional a la derivada temporal de la deformación [130] y la fuerza es proporcional a la viscosidad de la muestra η . La aplicación de este modelo a la interacción entre punta y muestra implica que la fuerza de rozamiento viscoso entre ambas depende del área de contacto entre ambas y de la velocidad de desplazamiento de la punta en contacto con la muestra. Considerando el área de contacto dada por el modelo de Hertz resulta una fuerza viscosa dada por la ecuación (2.14) [44].

$$F_v = \eta \sqrt{R(d_0 - z - z_c - z_0)} \dot{z} \quad (2.14)$$

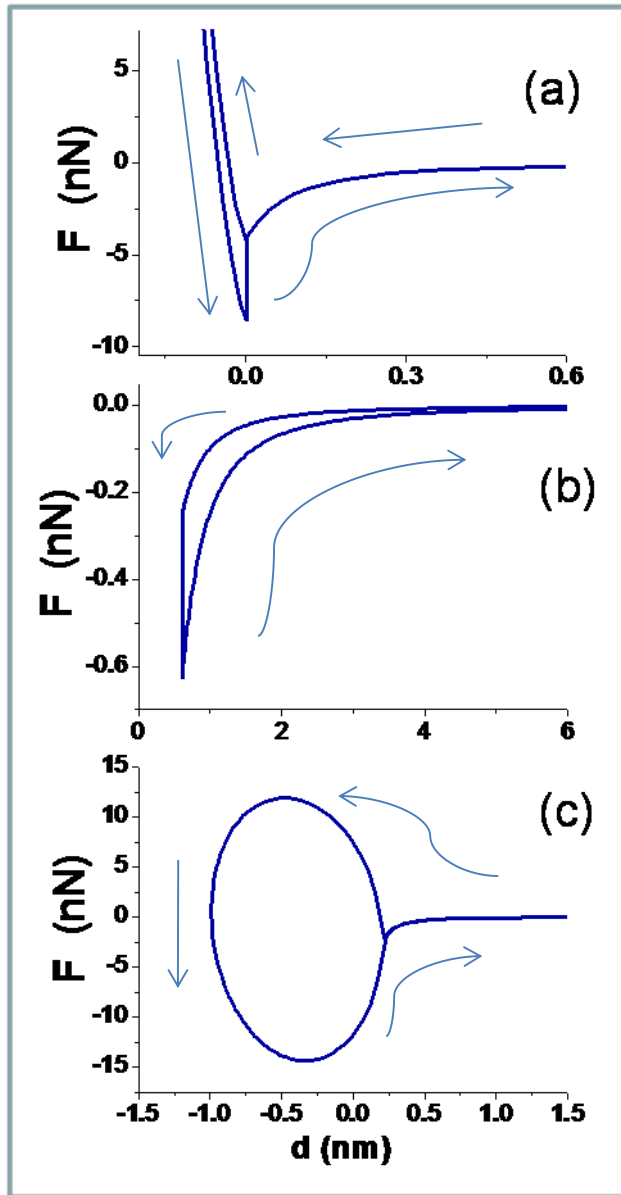


Figura 2.4. Representación de las distintas fuerzas de interacción empleadas en el modelo teórico en función de la distancia. (a) Fuerza de largo alcance tipo Van der Waals y de corto según el modelo DMT con histéresis en la adhesión. (b) Fuerza de largo alcance de tipo Van der Waals que presenta también una histéresis. (c) Fuerza viscoelástica obtenida utilizando el modelo de Herzt y las ecuaciones de Voigt para la viscosidad [44].

La figura 2.4 muestra las fuerzas de interacción para tres de los casos de fuerzas no conservativas que se pueden modelar: el rozamiento viscoso y la presencia de histéresis en la energía de adhesión debida a fuerzas de largo o corto alcance. El área comprendida entre las curvas de aproximación y separación representa la energía disipada en un proceso de aproximación y separación entre la punta y la muestra.

En general, una fuerza de interacción tendrá contribuciones conservativas y disipativas. La componente no conservativa puede separarse en el producto de una función impar respecto a la distancia y que depende de la velocidad y otra par que solo dependa de la distancia. Si se escoge como función impar la velocidad de la punta, el otro factor par que solo depende de la distancia se conoce como coeficiente de amortiguamiento o de disipación ($\Gamma(z)$). Aunque la fuerza de interacción no tenga una expresión explícita de esta forma, el resultado es general, y siempre se podrá poner la fuerza de interacción como el producto antes mencionado, independientemente de su naturaleza [139].

$$F_{\text{int}}(z, t) = F_c(z) + F_{nc}(z, t) = F_c(z) - \Gamma(z) \frac{dz}{dt} \quad (2.15)$$

2.2.4 Fuerza total de interacción.

Uniendo todo lo visto anteriormente, la fuerza total de interacción entre la punta y la muestra considerada en nuestro modelo, resulta, de la combinación de la fuerza atractiva de largo alcance tipo Van der Waals, la fuerza repulsiva de contacto según los modelos DMT o JKR y la fuerza viscoelástica. Para poder poner todos los términos de las fuerzas utilizadas en función de la distancia se puede hacer uso de la relación existente entre la deformación δ , la distancia entre la punta y la muestra d , y la distancia interatómica d_0 .

$$\delta = d_0 - d \quad (2.16)$$

La combinación de todas las componentes involucradas en la interacción permite describir globalmente la fuerza de interacción punta-muestra como indican las siguientes expresiones:

$$\text{con } d \geq d_0 \quad F_i(d) = -\frac{HR}{6d^2} \quad (2.17)$$

Para los casos en los que se considera el modelo DMT como componente repulsiva:

$$\text{con } d \leq d_0 \quad F_i(d) = -4\pi R\gamma + E\sqrt{R}(d_0 - d)^{3/2} + \eta\sqrt{R(d_0 - d)}\dot{d} \quad (2.18)$$

Para los casos en los que se considera el modelo JKR como componente repulsiva:

$$\text{con } d \leq d_0 \quad F_i(d) = F_{JKR}(d_0 - d) + \eta\sqrt{R(d_0 - d)}\dot{d} \quad (2.19)$$

2.3 Soluciones de la ecuación de movimiento.

Si no tuviéramos en cuenta las fuerzas de interacción no lineales, la ecuación de movimiento del sistema (2.1) sería la de un oscilador forzado por la fuerza externa $F_0 \cos \omega t$ y amortiguado por el medio con coeficiente de amortiguamiento γ . Las soluciones estacionarias de ese sistema son analíticas y bien conocidas. Sin embargo, la presencia de fuerzas externas de carácter fuertemente no lineal debido a la existencia de componentes atractivas y repulsivas no lineales hace que para encontrar soluciones a la ecuación de movimiento sea necesario recurrir a ciertas aproximaciones o tengan que ser obtenidas mediante cálculos numéricos.

2.3.1 Aproximación armónica.

La aproximación armónica es el método más simple para encontrar la solución de la ecuación de movimiento, pero a la vez implica restricciones fuertes para su aplicación. La idea consiste en aproximar la fuerza de interacción por una función lineal con la distancia, lo que permite sustituir la constante elástica de la micropalanca k por una nueva constante efectiva proporcional al gradiente de la fuerza de interacción [39, 140, 141].

En un entorno ε pequeño de la posición de reposo $z_r = z_c + z_0$, la fuerza de interacción se puede desarrollar en serie de potencias. Para un ε suficientemente pequeño o una fuerza de interacción lineal podemos truncar el desarrollo en serie hasta el segundo orden:

$$F_i(z) = F_i(z_r + \varepsilon) = F_i(z_r) + F_i'(z_r)\varepsilon = F_i(z_r) + F_i'(z_r)(z - z_r) \quad (2.20)$$

Introduciendo el valor de la ecuación (2.20) en la ecuación (2.1), la ecuación de movimiento resultante es la de un oscilador forzado y amortiguado de constante elástica efectiva $k_{ef} = k - F_i'$ con la presencia adicional de los términos constantes $F_i(z_r)$ y $-F_i'(z_r) \cdot z_r$.

La solución estacionaria correspondiente se puede construir a partir de la solución para el oscilador armónico amortiguado y forzado.

$$z(t) = z_r + A \cos(\omega t + \phi) \quad (2.21)$$

También se encuentra que la dependencia de la amplitud A y la fase ϕ de la solución con la frecuencia de excitación ω corresponde a la de un oscilador armónico amortiguado y forzado con una nueva frecuencia de resonancia ω_r que depende de la constante elástica efectiva.

$$\omega_r = \sqrt{\frac{k_{ef}}{m}} \quad (2.22)$$

La aplicación de la aproximación armónica para una fuerza de interacción punta-muestra arbitraria está restringida a valores de ε pequeños. Esto implica valores pequeños de la amplitud A , lo cual supone que la punta recorra un intervalo de distancias suficientemente pequeño de modo que la fuerza de interacción punta-muestra pueda considerarse lineal en dicho intervalo. Como las fuerzas de interacción punta-muestra presentes en las condiciones experimentales habituales presentan una acusada no linealidad como puede verse en la figura 2.4, el intervalo en el que podrían aproximarse por una recta es muy pequeño y en todo caso, en zonas alejadas del punto de contacto. Esto hace que la aplicación de la aproximación armónica se reduzca al uso de amplitudes típicamente por debajo de un nanómetro .

2.3.2 Solución general. Simulaciones numéricas.

En el caso general, la no linealidad de las fuerzas de interacción punta-muestra hace inviable resolver analíticamente y de forma exacta la ecuación de movimiento (2.1) [142]. Este hecho ha motivado recurrir a métodos numéricos para estudiar la dinámica de la oscilación de la micropalanca [124]. El método elegido durante la realización de este trabajo para la integración numérica de la ecuación de movimiento es el método de Runge-Kutta de cuarto orden [143]. Para ello, se ha construido un programa en lenguaje Fortran que permite encontrar las soluciones de la ecuación de movimiento en función de los distintos parámetros del sistema.

El carácter periódico de las soluciones estacionarias encontradas mediante el cálculo numérico permite su caracterización en términos de su amplitud A , desfase ϕ respecto a la excitación y deflexión media z_0 . Las cantidades anteriores son precisamente las magnitudes observables experimentalmente, y por tanto serán las empleadas para la comparación entre resultados teóricos y experimentales.

2.3.3 Oscilaciones sinusoidales. Relaciones analíticas.

Las soluciones de la ecuación de movimiento pueden ser aproximadas por oscilaciones sinusoidales dado su carácter periódico [106] y que eran las soluciones armónicas encontradas anteriormente (ecuación (2.21)). Escribiendo la solución en referencia a la posición de reposo en ausencia de interacción z_c queda;

$$z(z_c, t) = z_0(z_c) + A(z_c) \cos(\omega t - \phi) \quad (2.23)$$

Al introducir esta solución en la ecuación del movimiento (2.1) y separar la fuerza de interacción en sus componentes conservativa y no conservativa se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} (k - m\omega^2) A \cos(\omega t - \phi) - \gamma \omega A \sin(\omega t - \phi) = -k \cdot z_0 + \\ + F_0 \cos \omega t + F_c(z) + \Gamma(z) \omega A \sin(\omega t - \phi) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Utilizando:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.25)$$

Queda:

$$(k - m\omega^2) A \cos(\omega t - \phi) = \left(k - k \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) A \cos(\omega t - \phi) = 0 \quad \text{si } \omega = \omega_0 \quad (2.26)$$

Al considerar el carácter periódico de la solución (2.23), y calcular el promedio temporal por periodo de cada término de la ecuación (2.24), es fácil comprobar que tan solo el término proporcional a z_0 y el correspondiente a la fuerza de interacción proporcionan valores no necesariamente nulos [45]. Por tanto:

$$\frac{1}{T} \int_0^T k z_0 dt = \frac{1}{T} \int_0^T F_i dt \equiv \langle F_i \rangle \Rightarrow k z_0 = \langle F_i \rangle \quad (2.27)$$

Si tenemos en cuenta la separación entre componentes de la fuerza conservativa y no conservativa, se observa que el promedio por periodo de la fuerza de interacción solo tiene en cuenta la fuerza conservativa.

$$\langle F_i \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T F_i dt = \frac{1}{T} \int_0^T F_c dt - \frac{1}{T} \int_0^T \Gamma \dot{z} dt = \langle F_c \rangle - \oint \Gamma dz = \langle F_c \rangle \quad (2.28)$$

Esto es debido a que al definirse Γ como una función que solo depende de la posición y no de la velocidad de la punta, su evolución frente a la distancia es idéntica a la ida y a la vuelta y el trabajo resultante a lo largo de un ciclo, nulo.

2.3.3.1 Ecuación del *virial*.

Si en la expresión (2.24) se multiplican ambos lados de la igualdad por la posición de la punta de la micropalanca ($z=z_0+A\cos(\omega t-\phi)$) y se integra a lo largo de un periodo de oscilación, se obtiene una ecuación que relaciona el *virial* de la fuerza de interacción, definido como el promedio temporal del producto de dicha fuerza por su posición, con las magnitudes características de la oscilación [40, 43].

$$\langle F_c \cdot z \rangle \equiv \frac{1}{T} \int_0^T F_c \cdot z \, dt \quad (2.29)$$

Para ver con más detalle que le sucede a cada término al integrar sobre un periodo de oscilación usaremos generalmente el cambio de variable $\tau=\omega t-\phi$.

$$\tau = \omega t - \phi \Rightarrow dt = \frac{d\tau}{\omega} \quad (2.30)$$

$$\bullet \quad \frac{A^2(k-m\omega^2)}{T} \int_0^T dt \cos^2(\omega t - \phi) = \frac{A^2(k-m\omega^2)}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau \cos^2 \tau = \frac{A^2(k-m\omega^2)}{2} \quad (2.31)$$

$$\bullet \quad \frac{\gamma\omega A^2}{T} \int_0^T dt \sin(\omega t - \phi) \cos(\omega t - \phi) = \frac{\gamma\omega A^2}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau \cdot \sin\tau \cdot \cos\tau = 0 \quad (2.32)$$

$$\bullet \quad \frac{kz_0 A}{T} \int_0^T dt \cos(\omega t - \phi) = \frac{kz_0 A}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau \cos\tau = 0 \quad (2.33)$$

$$\bullet \quad \frac{F_0 A}{T} \int_0^T dt \cos(\omega t) \cos(\omega t - \phi) = \frac{F_0 A}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\tau \cos\phi \cos^2 \tau = \frac{F_0 A}{2} \cos\phi \quad (2.34)$$

$$\bullet \quad \frac{1}{T} \int_0^T F_c \cdot z \, dt = \frac{A}{T} \int_0^T F_c \cdot \cos(\omega t - \phi) \, dt = \frac{A}{\pi} \int_0^\pi d\tau F_c \cos\tau \quad (2.35)$$

$$\bullet \quad \frac{1}{T} \int_0^T F_{nc} \cdot z \, dt = \frac{1}{T} \int_0^T \Gamma \cdot \frac{dz}{dt} \cdot z \, dt = \frac{1}{T} \oint \Gamma \cdot z \cdot dz = 0 \quad (2.36)$$

La expresión anterior da un resultado nulo porque los términos dentro de la integral solo dependen de la posición y la integral sobre una línea cerrada es nula. A continuación aparece desarrollado de forma detallada el cálculo de la integral sobre una línea cerrada en z de Γz :

$$\oint \Gamma \cdot z \cdot dz = \int_{z=z_{\max}}^{z=z_{\min}} \Gamma \cdot z \cdot dz + \int_{z=z_{\min}}^{z=z_{\max}} \Gamma \cdot z \cdot dz = \int_{z=z_{\max}}^{z=z_{\min}} \Gamma \cdot z \cdot dz - \int_{z=z_{\max}}^{z=z_{\min}} \Gamma \cdot z \cdot dz = 0 \quad (2.37)$$

Por claridad no se ha introducido en las expresiones anteriores el cálculo de los términos correspondientes a la deflexión media z_0 y solo se han escrito los correspondientes a multiplicar por $A \cos(\omega t - \phi)$ ya que es fácil comprobar que son todos nulos salvo el correspondiente a la fuerza de interacción y el del término de kz_0 .

$$\frac{1}{T} \int_0^T X \cdot z \, dt = \frac{1}{T} \int_0^T X \cdot z_0 \, dt + \frac{A}{T} \int_0^T X \cdot \cos(\omega t - \phi) \, dt \quad (2.38)$$

Siendo X un término cualquiera de la expresión (2.24). Los términos correspondientes a z_0 no nulos se calculan a continuación:

- $$\frac{1}{T} \int_0^T k z_0 \cdot z_0 \, dt = \frac{k z_0^2}{T} \int_0^T dt = k z_0^2 \quad (2.39)$$

- $$\frac{1}{T} \int_0^T F_i \cdot z_0 \, dt = z_0 \langle F_i \rangle = z_0 \langle F_c \rangle \quad (2.40)$$

Las ecuaciones (2.36) y (2.40) indican que sólo la parte conservativa de la fuerza interviene en el cálculo del *virial*:

De hecho, este *virial* puede escribirse a partir de (2.35), (2.36) y (2.40).

$$\langle F \cdot z \rangle = z_0 \langle F \rangle + \langle F \cdot A \cos(\omega t - \phi) \rangle = z_0 \langle F_c \rangle + \frac{A}{\pi} \int_0^\pi d\tau F_c \cos \tau \quad (2.41)$$

Finalmente, agrupando los términos no nulos dados por las ecuaciones (2.31), (2.34), (2.35), (2.39) y (2.40), la ecuación (2.24) queda reformulada en la denominada ecuación del *virial* y permite relacionar el *virial* de la fuerza de interacción, en la que solo interviene su parte conservativa, con parámetros característicos de la interacción [40].

$$\langle F_c \cdot z \rangle = z_0 \langle F_c \rangle + A \int_0^\pi \frac{d\tau}{\pi} F_c \cos \tau = -\frac{A}{2} F_0 \cos \phi + \frac{A^2}{2} (k - m\omega^2) + k z_0^2 \quad (2.42)$$

Utilizando la igualdad (2.27), los términos dependientes de z_0 demuestran ser idénticos.

$$z_0 \langle F_c \rangle = z_0 \cdot k z_0 = k z_0^2 \quad (2.43)$$

Teniendo en cuenta que la amplitud de excitación F_0 y la masa efectiva de la punta m , se pueden poner en función de parámetros experimentales ($F_0 = k A_0 / Q$ y $m = k / \omega_0^2$), y que los términos en z_0 se anulan entre ellos, la ecuación puede reescribirse de la siguiente manera:

$$A \int_0^\pi \frac{d\tau}{\pi} F_c \cos \tau = -\frac{k A A_0}{2Q} \cos \phi + \frac{A^2}{2} \left(k - \frac{k \omega^2}{\omega_0^2} \right) \quad (2.44)$$

Es importante notar que esta ecuación es independiente de la deflexión media y se obtiene sin ningún tipo de aproximación sobre su valor. Esta expresión relaciona la fuerza de interacción conservativa con la amplitud y la fase de oscilación y los parámetros de la muestra. A partir de esta expresión es posible obtener el valor de la fuerza utilizando los valores de amplitud y fase por lo que será utilizada más adelante para reconstruir fuerzas de interacción conservativas en el capítulo 6.

En general, el *virial* de la fuerza de interacción si depende de la deflexión media tal y como se deduce de (2.42):

$$\langle F_c \cdot z \rangle = -\frac{A}{2} F_0 \cos \phi + \frac{A^2}{2} (k - m \omega^2) + k z_0^2 \quad (2.45)$$

Que en el caso de estar operando en resonancia ($\omega = \omega_0$) y utilizando (2.27) queda:

$$\langle F_c \cdot z \rangle = -\frac{k A A_0}{2Q} \cos \phi + k z_0^2 = -\frac{k A A_0}{2Q} \cos \phi + \frac{\langle F_c \rangle^2}{k} \quad (2.46)$$

2.3.3.2 Ecuación de la energía.

De forma similar a lo realizado para obtener la ecuación del *virial*, si en la ecuación (2.24) multiplicamos ambos lados de la igualdad, esta vez por la velocidad $v = -\omega A \sin(\omega t - \phi)$, e integramos a lo largo de un periodo de oscilación, obtendremos una ecuación que relaciona la potencia disipada con la potencia suministrada al sistema en

cada ciclo y que permitirá expresar la energía disipada por ciclo en función de los parámetros característicos de la interacción [32, 76].

Evaluando cada término por separado obtenemos:

$$\bullet \quad -\frac{A^2\omega(k-m\omega^2)}{T} \int_0^T dt \, \text{sen}(\omega t - \phi) \cos(\omega t - \phi) = 0 \quad (2.47)$$

$$\bullet \quad -\frac{\gamma\omega A^2}{T} \int_0^T \omega dt \, \text{sen}(\omega t - \phi) \text{sen}(\omega t - \phi) = -\frac{\gamma\omega A^2}{T} \int_0^{2\pi} d\tau \cdot \text{sen}^2 \tau = -\frac{\pi\gamma\omega A^2}{T} \quad (2.48)$$

$$\bullet \quad -\frac{kz_0 A \omega}{T} \int_0^T dt \, \text{sen}(\omega t - \phi) = -\frac{kz_0 A}{T} \int_0^{2\pi} d\tau \, \text{sen} \tau = 0 \quad (2.49)$$

$$\bullet \quad -\frac{F_0 A}{T} \int_0^T \omega dt \, \cos(\omega t) \text{sen}(\omega t - \phi) = -\frac{F_0 A}{T} \int_0^{2\pi} d\tau \, \text{sen} \phi \cos^2 \tau = -\frac{\pi F_0 A}{T} \text{sen} \phi \quad (2.50)$$

$$\bullet \quad \frac{1}{T} \int_0^T F_{nc} \cdot \dot{z} \, dt = \frac{A^2 \omega^2}{T} \int_0^T \Gamma \cdot \text{sen}^2(\omega t - \phi) \, dt = \frac{A^2 \omega^2}{2} \int_0^\pi \frac{d\tau}{\pi} \Gamma \text{sen}^2 \tau \quad (2.51)$$

$$\bullet \quad \frac{1}{T} \int_0^T F_c \cdot \dot{z} \, dt = \frac{1}{T} \int_0^T F_c \cdot \frac{dz}{dt} \, dt = \frac{1}{T} \oint F_c \cdot dz = 0 \quad (2.52)$$

Se pueden definir P_{nc} y P_c como las potencias disipadas por fuerzas no conservativas y conservativas respectivamente.

$$P_{nc} \equiv \frac{1}{T} \int_0^T F_{nc} \cdot \dot{z} \, dt \quad (2.53)$$

$$P_c \equiv \frac{1}{T} \int_0^T F_c \cdot \dot{z} \, dt = 0 \quad (2.54)$$

La potencia es el trabajo efectuado en la unidad de tiempo por lo que si el trabajo neto que realiza una fuerza conservativa en un ciclo es nulo, la potencia empleada por esa fuerza conservativa, P_c , es cero en un ciclo completo.

Agrupando los términos no nulos anteriores (ecuaciones (2.48), (2.50) y (2.51)) y utilizando la definición de P_{nc} para la ecuación (2.51), obtenemos:

$$P_{nc} = \frac{\pi}{T} \left[AF_o \text{sen } \phi - \gamma \omega A^2 \right] \quad (2.55)$$

Teniendo en cuenta (2.51), y que F_o y γ pueden poner en función de parámetros experimentales a través de $F_o = kA_o/Q$ y $\gamma = k/Q\omega_o$, la ecuación puede reescribirse de la forma siguiente:

$$\int_0^\pi \frac{d\tau}{\pi} \Gamma(z_c + z_o + A \cos \tau) \text{sen}^2 \tau = \frac{1}{2} \left(\frac{kA_o}{\omega QA} \text{sen } \phi - \frac{k}{Q\omega_o} \right) \quad (2.56)$$

Dado que la potencia puede escribirse en función de la energía disipada, la energía disipada a lo largo de un ciclo de oscilación viene determinada por:

$$P = \frac{E}{t} \Rightarrow E_{dis}^{ciclo} = P \cdot T \quad (2.57)$$

Por tanto, podemos reescribir la ecuación (2.55) para expresar la relación de la energía disipada con los parámetros experimentales.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A A_o}{Q} \text{sen } \phi - \frac{\pi k \omega}{Q \omega_o} A^2 \quad (2.58)$$

Que en resonancia puede simplificarse a:

$$E_{dis} = \frac{\pi k A}{Q} [A_o \text{sen } \phi - A] \quad (2.59)$$

2.3.3.3 Fórmulas de la amplitud y la fase.

Recopilando las dos ecuaciones generales obtenidas, (2.44) y (2.58), se obtiene un sistema de dos ecuaciones y 4 incógnitas (E_{dis} , $\langle Fz \rangle$, ϕ y A), relacionadas entre ellas a través de los parámetros experimentales k , Q , A_o , ω y ω_o , y que pueden permitir obtener a partir de ellas varias relaciones que resultan de enorme relevancia práctica a la hora de interpretar numerosos resultados experimentales, tal y como veremos a continuación y en capítulos posteriores.

Reordenándolas para obtener las dependencias de la fase conseguimos:

$$\text{sen } \phi = \frac{\omega A}{\omega_o A_o} + \frac{QE_{dis}}{\pi k A A_o} \quad (2.60)$$

$$\cos \phi = \frac{QA}{A_0} \left[1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{2}{kA^2} \left(\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right) \right] \quad (2.61)$$

Que en resonancia quedan:

$$\sin \phi = \frac{A}{A_0} + \frac{QE_{dis}}{\pi k A A_0} \quad (2.62)$$

$$\cos \phi = \frac{2Q}{kA_0 A} \left(\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right) \quad (2.63)$$

Para obtener la relación de la amplitud y la fase con la fuerza, tanto conservativa como no conservativa, consideramos que estamos en resonancia y por tanto $\omega = \omega_0$. Despejando la amplitud de (2.63) y sustituyéndola en (2.62) se obtiene una ecuación algebraica de cuarto orden.

$$\frac{A^4}{A_0^4} + \left(\frac{2QE_{dis}}{\pi k A_0^2} - 1 \right) \frac{A^2}{A_0^2} + \left(\frac{QE_{dis}}{\pi k A_0^2} \right)^2 + \left(\frac{2Q \left(\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right)}{k A_0^2} \right)^2 = 0 \quad (2.64)$$

La solución de esta ecuación se puede obtener analíticamente:

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 - \overline{E_{dis}} \pm \sqrt{1 - 2\overline{E_{dis}} - 4\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}^2}} \quad (2.65)$$

Siendo:

$$\overline{\langle F_c \cdot z \rangle} = \frac{2Q}{kA_0^2} \left[\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right] \quad (2.66)$$

$$\overline{E_{dis}} = \frac{2QE_{dis}}{\pi k A_0^2} \quad (2.67)$$

Utilizando estas variables que agrupan las contribuciones conservativas y no conservativas se pueden reescribir las expresiones dependientes de la fase estando en resonancia (2.62) y (2.63) de la siguiente forma:

$$\text{sen } \phi = \frac{A}{A_0} + \frac{A_0 \overline{E_{dis}}}{2A} \quad (2.68)$$

$$\cos \phi = \frac{A_0 \langle F_c \cdot z \rangle}{A} \quad (2.69)$$

A partir de ellas, se puede obtener una ecuación única de la fase en función de su tangente. Al substituir la amplitud obtenida en (2.65) queda una ecuación que relaciona la fase con las componentes conservativas y no conservativas de la fuerza de interacción.

$$\tan \phi = \frac{\frac{2A^2 + A_0^2 \overline{E_{dis}}}{2AA_0}}{\frac{A_0 \langle F_c \cdot z \rangle}{A}} = \frac{2A^2 + A_0^2 \overline{E_{dis}}}{2A_0^2 \langle F_c \cdot z \rangle} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 2\overline{E_{dis}} - 4\langle F_c \cdot z \rangle^2}}{2\langle F_c \cdot z \rangle} \quad (2.70)$$

Puede apreciarse en las ecuaciones anteriores, que la fase y la amplitud están relacionadas y dependen a su vez de la frecuencia de excitación y de las componentes conservativas y no conservativas de la fuerza, a través de la energía disipada por ciclo y del *virial* respectivamente.

Estas ecuaciones dependen de la fuerza de interacción, y no siempre se puede calcular de manera analítica las integrales implícitas en la energía disipada y el *virial* de la fuerza. En el capítulo siguiente se obtendrán algunas expresiones para el caso de las fuerzas de largo alcance.

2.3.3.4 Simplificaciones en ausencia de disipación apreciable.

En caso de considerar una interacción sin disipación ($E_{dis}=0$) o cuando esta sea pequeña y por tanto despreciable frente a la producida en el medio, en el sistema de ecuaciones ((2.60) y (2.61)) tenemos 2 ecuaciones y 4 variables ($A, \phi, \omega, (z_c+z_0)$) ya que el *virial* y la fuerza promedio no dependen de la frecuencia al ser promedios temporales y dependen solo de la posición de equilibrio en presencia de una fuerza de interacción (z_c+z_0) y de la amplitud (A).

Si se elimina la frecuencia de las ecuaciones (2.60) y (2.61), al despejar y substituir se obtiene otra ecuación que relaciona la fase con la amplitud e implícitamente con $z_c + z_0$.

$$\phi(A, z_c + z_0) = \arccos \frac{A}{2QA_0} \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{4Q^2}{A^2} \left(A^2 + A_0^2 + \frac{A_0^2}{Q} \langle F_c \cdot z \rangle \right)} \right) \quad (2.71)$$

Si en vez de la frecuencia, se elimina la fase del sistema de ecuaciones formado por ((2.60) y (2.61)), se obtiene en cambio una relación entre la frecuencia y la amplitud de forma que se puede obtener el valor de la amplitud para cualquier frecuencia, o curvas de resonancia [43].

$$\frac{\omega}{\omega_0} = 1 + \frac{A_0^2}{QA^2} \langle F_c \cdot z \rangle - \frac{1}{2Q^2} \left[1 \pm \sqrt{1 + 4Q^2 \left(\frac{A^2}{A_0^2} - 1 - \frac{A_0^2 \langle F_c \cdot z \rangle}{QA^2} \right)} \right] \quad (2.72)$$

Las curvas de resonancia permiten estudiar la biestabilidad del sistema ya que muestran las posibles soluciones a la frecuencia de excitación ω . Típicamente, esta se escoge igual a la frecuencia de resonancia en ausencia de interacción ω_0 . Para ampliar la información que de la estabilidad nos dan las curvas de resonancia se resolvió calcular una expresión análoga a (2.72) que permitiera obtener cualquier valor de fase en función de la frecuencia (2.76).

De esta manera se podrá explorar el cambio que sufre la fase en su respuesta a la frecuencia dependiendo de la fuerza de interacción y podrán relacionarse fácilmente las soluciones *biestables*, asociándolas cada una a un régimen de interacción, ya sean mayores de 90 (atractivo) o menores (repulsivo). Además, dada su novedad, permitirá obtener valiosa información sobre el comportamiento de la fase y extraer interesantes conclusiones. Para obtener la expresión analítica hubo de restringirse, también, al caso en que la energía disipada es casi nula.

Para obtener dicha expresión, se parte del sistema de ecuaciones usual formado por ((2.60) y (2.61)). Si se considera que la disipación de energía debida a la fuerza de interacción es despreciable ($E_{dis}=0$) y se tienen en cuenta la expresión (2.66), el sistema de ecuaciones ((2.60) y (2.61)) puede reescribirse en función de la amplitud normalizada o de *setpoint* ($A_n=A/A_0$), como sigue:

$$\sin \phi = \frac{A_n \omega}{\omega_0} \quad (2.73)$$

$$\cos \phi = QA_n \left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2} + \frac{\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}}{QA_n^2} \right) \quad (2.74)$$

Al despejar la amplitud de la primera expresión y substituir en la segunda se obtiene una ecuación de segundo grado.

$$\frac{\omega^2}{\omega_0^2} \left(\frac{\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}}{Q \sin^2 \phi} - 1 \right) - \frac{\cot g \phi}{Q} + 1 = 0 \quad (2.75)$$

La solución de la ecuación de segundo grado proporciona la relación entre la fase y la frecuencia para un z_c seleccionado que se buscaba.

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{\frac{\cot g \phi}{Q} \pm \sqrt{\frac{\cot^2 g \phi}{Q^2} - 4 \left(\frac{\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}}{Q \sin^2 \phi} - 1 \right)}}{2 \left(\frac{\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}}{Q \sin^2 \phi} - 1 \right)} \quad (2.76)$$

2.4 Curvas de resonancia y biestabilidad.

El comportamiento de la amplitud frente a la frecuencia de excitación ha sido estudiado en varios trabajos [43, 144] a través de los años pero aún es necesario un estudio más profundo sobre las curvas amplitud-frecuencia, o curvas de resonancia, debido a que pueden aportar una información complementaria para la comprensión de algunas de las propiedades más relevantes del movimiento de la punta, como es el caso de la biestabilidad de las soluciones de la ecuación de movimiento.

La no linealidad de la fuerza de interacción punta-muestra implica la aparición de una propiedad singular en la ecuación de movimiento, característica y habitual en sistemas dinámicos no lineales. Esta propiedad es la existencia simultánea de dos o más soluciones estacionarias estables. Esta biestabilidad es intrínseca a la naturaleza del movimiento de la palanca, pero no se observa en modulación en frecuencia. Esta ausencia de biestabilidad en FM-AFM en comparación con el AM-AFM es uno de los focos de estudio del presente apartado.

2.4.1 Curvas analíticas en ausencia de disipación de energía.

La presencia de interacción entre la punta y la muestra no solo modifica la amplitud de la oscilación, sino que desplaza la frecuencia de vibración de la frecuencia en ausencia de oscilación. Esto puede apreciarse fácilmente en las curvas de la figura 2.5, donde pueden verse curvas de resonancia para la amplitud y la fase, obtenidas a partir de las expresiones (2.72) y (2.76) respectivamente.

$\langle F_c \cdot z \rangle$ se calcula analíticamente a través de (2.69). Dado un valor de z_c y de la amplitud libre A_0 , las expresiones (2.72) y (2.76) se evalúan para varios valores de amplitud y fase. De esta forma se obtienen dos valores de la frecuencia según el signo precedente a la raíz. La representación de cada valor de la amplitud y la fase junto con los dos valores de la frecuencia obtenidos permiten obtener las curvas de resonancia.

Hacer uso de estas expresiones acorta en gran medida los tiempos de computación necesarios para calcular los valores de amplitud para cada frecuencia, si los comparamos con los obtenidos mediante el cálculo normal mediante el algoritmo Runge-Kutta, así que serán empleadas para crear curvas de resonancia cuando los valores de energía disipada sean despreciables frente a la disipación en el medio y cuando aproximar la solución de la ecuación de movimiento por una función sinusoidal sea aceptable.

En las curvas de resonancia de la fase se puede comprobar mejor que en las de amplitud el proceso de la biestabilidad y la aparición y desaparición de las soluciones de los dos regímenes, fijándonos en si su valor es menor o mayor que 90° . Fijándose en la curva de fase de la figura 2.5, se observa que las ramas que presenta mayor amplitud en la curva de resonancia se corresponde con valores de fase menores de 90° por lo que corresponderá al régimen repulsivo. Por el contrario, la solución de baja amplitud se corresponderá con el régimen atractivo.

Al igual que en las curvas de amplitud [43], se puede observar que en las curvas de fase frente a frecuencia, las fuerzas atractivas doblan la curva hacia valores inferiores a la frecuencia natural ω_0 y las repulsivas hacia superiores. La presencia de 3 soluciones para una misma frecuencia puede darse en algunos casos (dos soluciones por encima de 90° y una repulsiva), pero el estado atractivo de mayor amplitud y menor fase es un estado inestable que no se dará experimentalmente.

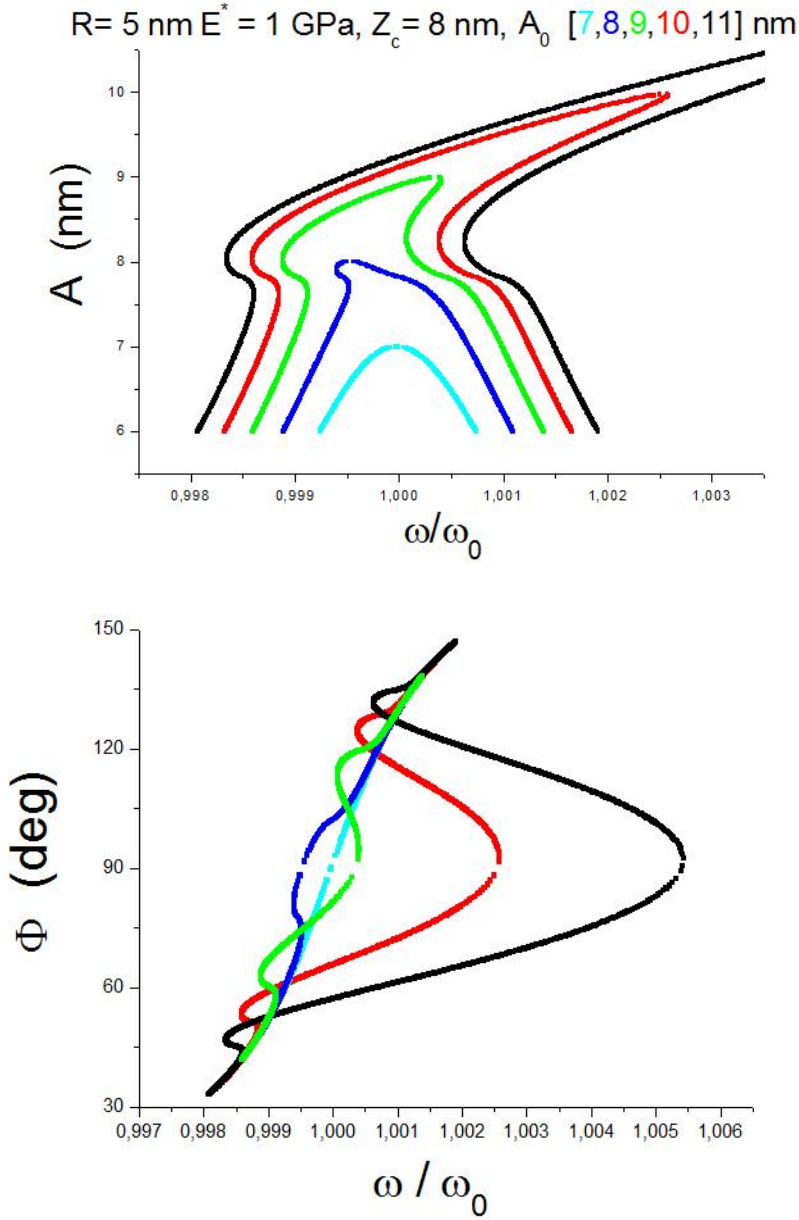


Figura 2.5. Curvas de resonancia de la amplitud y la fase en ausencia de disipación y para varias amplitudes libres. $z_c=8\text{nm}$, $\gamma=30\text{mJ/m}^2$, $E_r=1 \text{ GPa}$, $k=20\text{N/m}$, $Q=400$, $R=5 \text{ nm}$.

Para estudiar las curvas de resonancia, es interesante fijarse en $\omega=\omega_0$ pues es el modo más usual de operar en AM-AFM. La presencia de dos valores de fase y amplitud para una misma frecuencia denota la biestabilidad de la solución. El efecto de la

amplitud libre, la interacción y la posición media de la micropalanca cuando oscila, determinan la forma y comportamiento de la curva de resonancia. La desaparición de una u otra solución dependerá de estos factores. Mediante la figura 2.5 puede estudiarse el efecto de la amplitud libre sobre la biestabilidad y la presencia, o no, de ambas soluciones de la ecuación de movimiento

El hecho de aumentar la amplitud libre favorece la aparición de la solución repulsiva y que la atractiva vaya desapareciendo [77]. Para un z_c fijo, el incremento de la amplitud libre de la micropalanca ocasiona que, aunque las fuerzas atractivas hayan curvado la parte superior de la curva de fase ($\phi > 90^\circ$), esto no es suficiente y las fuerzas repulsivas, gradualmente, van desplazando esa rama a valores mayores de frecuencia de forma que el sistema solo tenga accesible la solución repulsiva. Por tanto, a amplitudes bajas, el régimen dominante es el atractivo durante la mayor parte de las curvas de amplitud y fase frente a la distancia. Según aumenta la amplitud libre, la solución repulsiva aparece y coexiste con la atractiva hasta que el efecto de las fuerzas repulsivas hace desaparecer la solución atractiva y el microscopio solo puede operar en régimen repulsivo.

2.4.2 Curvas analíticas con disipación de energía.

Como uno de los focos de interés de este trabajo se centra en la disipación de energía debido a la interacción entre la punta y la muestra, y la introducción de interacciones no conservativas impide disponer de una ecuación final para las curvas de resonancia como las ecuaciones (2.72) y (2.76). Esto es debido a que al incluir la energía disipada, la ecuación que aparece al eliminar la fase o la amplitud de las ecuaciones (2.60) y (2.61) ya no es bicuadrada y sus soluciones han de buscarse por métodos numéricos. El cálculo de estas raíces requiere menos tiempo que el empleado para obtener los mismos resultados mediante la resolución numérica de la ecuación de movimiento.

En la figura 2.6 aparecen representadas la fase y la amplitud en función de la frecuencia para varios valores de histéresis en la adhesión, mostrando el efecto de introducir diferentes valores en la energía de superficie para la aproximación y la separación punta-muestra. En rojo se representa el caso en que no hay disipación y la energía superficial es la misma en los dos sentidos (30 mJ/m^2) y en azul claro el caso de una energía superficial el doble en un sentido que en el otro (30 mJ/m^2 - 60 mJ/m^2). En azul oscuro y verde se representan los casos intermedios con una variación de energía superficial de 20 mJ/m^2 y 10 mJ/m^2 respectivamente.

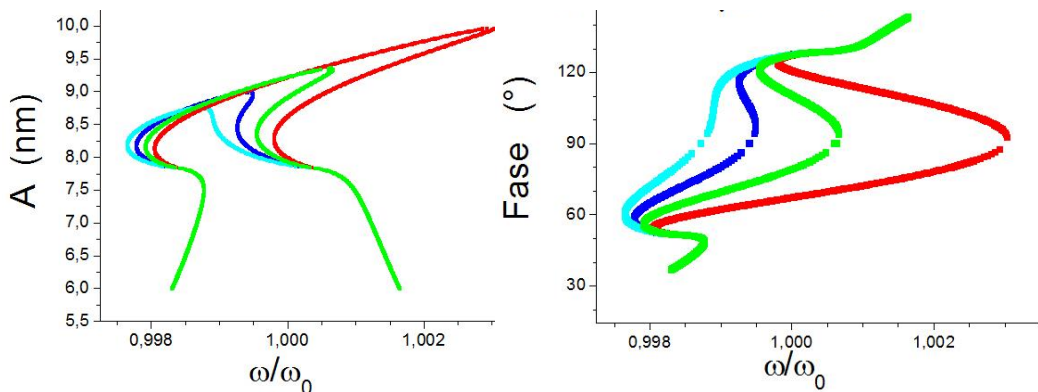


Figura 2.6. Curvas de resonancia para la amplitud y la fase en función de la variación de energía superficial entre las trayectorias de aproximación y separación de la punta a la muestra ($\Delta\gamma = 0$ en rojo, $\Delta\gamma = 10 \text{ mJ/m}^2$ en verde, $\Delta\gamma = 20 \text{ mJ/m}^2$ en azul oscuro y $\Delta\gamma = 30 \text{ mJ/m}^2$ en azul claro). $A_0 = 10 \text{ nm}$, $z_c = 8 \text{ nm}$, $E_r = 1 \text{ GPa}$, $k = 20 \text{ N/m}$, $Q = 400$, $R = 5 \text{ nm}$.

A medida que aumenta el valor de la energía de superficie para la separación manteniendo constante el valor correspondiente a la aproximación, aumenta la diferencia de energías de superficie y, por tanto, la energía disipada por periodo de la oscilación. Esto tiene dos efectos sobre las curvas de resonancia. En primer lugar, la nueva frecuencia de resonancia presenta valores más bajos cuanto mayor es la disipación. En segundo lugar, la amplitud máxima o de resonancia es menor cuanto mayor es la disipación. Como consecuencia, la disipación de energía tiende a reducir el intervalo de frecuencias en el que aparecen dos soluciones estables, favoreciendo la solución atractiva. Para un determinado valor de la energía de superficie para la separación, la micropalanca pierde uno de los dos estados de oscilación y a partir de entonces ya solo se puede obtener la solución del régimen atractivo ($\phi > 90^\circ$).

2.4.3 Curvas obtenidas mediante simulaciones numéricas.

También se ha resuelto, en algunos casos, la ecuación de movimiento con el algoritmo Runge-Kutta, barriendo dos veces los valores de frecuencia desde valores superiores a la frecuencia de resonancia en ausencia de interacción ω_0 hasta valores inferiores y al revés para obtener curvas de resonancia con las que comparar las ecuaciones analíticas y evaluar su precisión. En este caso la fuerza de interacción no puede ser genérica y se ha empleado para las simulaciones una fuerza total que incluye fuerzas de van der Waals y fuerzas de contacto según el modelo DMT.

Estas curvas presentan gran similitud con los experimentos [45] ya que muestran un salto entre las soluciones de los distintos modos tal y como puede apreciarse en la figura 2.7. Las curvas obtenidas mediante simulación numérica presentan una histéresis ya que dependiendo de si fueron tomadas desde frecuencias

altas a bajas o al revés, el punto en que el sistema salta de una solución a otra es diferente, produciéndose una zona, más o menos ancha en z_c donde las dos posibles soluciones son posibles a la vez y existe biestabilidad [43, 144].

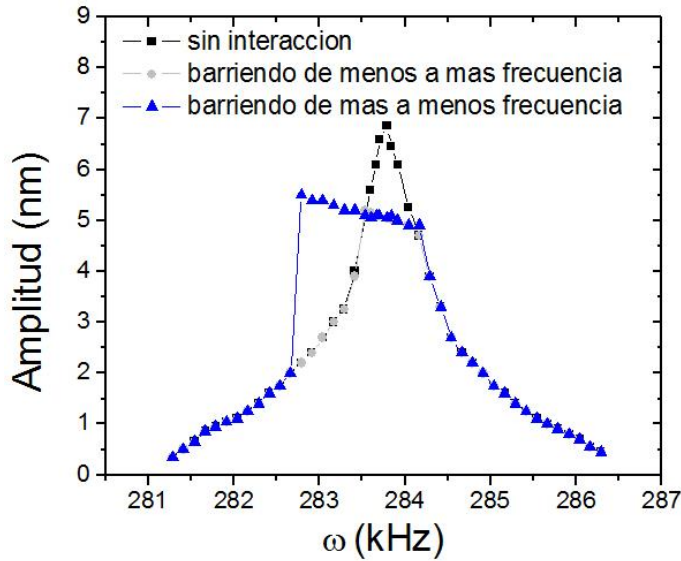


Figura 2.7. Curvas de resonancia obtenidas mediante simulación numérica.

El sistema tiende a mantener el régimen en el que está de forma que alarga el atractivo viniendo de frecuencias bajas o el repulsivo cuando vuelve de frecuencias altas. Esto puede traducirse experimentalmente en que, mientras exista coexistencia de soluciones, al cambiar el *setpoint* de visualización (porcentaje de la amplitud libre a la que se quiere adquirir la imagen), se mantendrá el régimen anterior si estando en el régimen atractivo el *setpoint* es reducido o si estando en el régimen repulsivo, el *setpoint* es aumentado.

El uso de las simulaciones numéricas permite comprobar el grado de precisión que se obtiene al utilizar las ecuaciones analíticas, y por tanto, da una información sobre lo apropiado de la solución armónica utilizada para su obtención. La utilización de amplitudes de oscilación pequeñas y la presencia de fuerzas con menor gradiente favorecerán la precisión de las soluciones armónicas.

Dentro de las condiciones normales de utilización del microscopio de fuerza atómica no se ha encontrado una desviación significativa del resultado obtenido con las ecuaciones analíticas y las simulaciones numéricas. El error cometido es siempre menor del 0.5% en amplitud y en torno al 1% como máximo en fase. La figura 2.8 muestra un

ejemplo de la diferencia entre simulaciones numéricas y las ecuaciones analíticas (2.72) y (2.76).

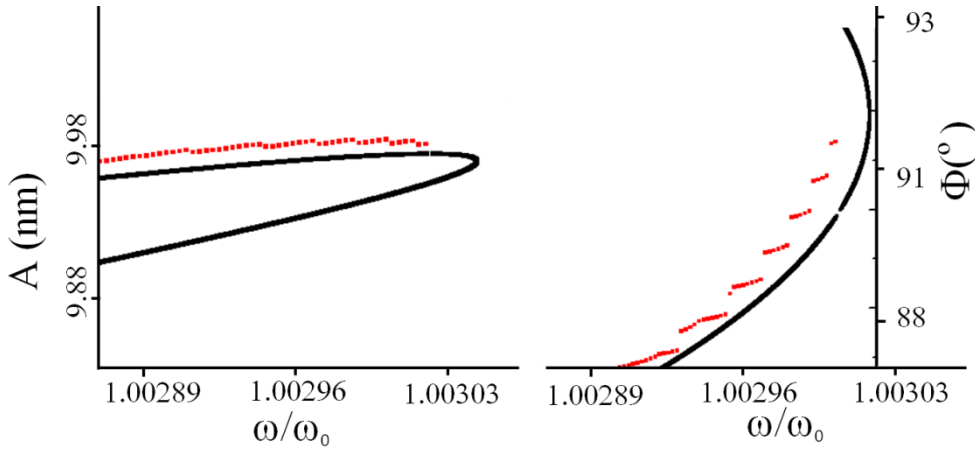


Figura 2.8. Zoom de las curvas de amplitud y fase respecto a la frecuencia en torno al valor de la nueva resonancia. La resonancia se modifica debido a la presencia de fuerzas de interacción. $z_c=8$ nm., $A_0=10$ nm, $R=10$ nm, $\gamma_i=30$ mJ/m², $Q=400$, $k=40$ N/m.

El hecho de utilizar las simulaciones numéricas para calcular curvas de resonancia, aunque más costoso en tiempo de computación, permite poner otras magnitudes en función de la frecuencia de forma que aporten información sobre el comportamiento de las soluciones y el proceso de salto entre las ramas de los dos modos.

En la figura 2.9, aparecen los valores de la fuerza media y de la fuerza máxima en función de la frecuencia para un valor de z_c fijo. La fuerza máxima es el valor experimentado por la punta en la parte final de la aproximación, cuando se encuentra más próxima a la muestra (o en el caso de estar en contacto, la fuerza en el punto de máxima deformación). La fuerza media de la oscilación es el promedio de la fuerza a lo largo de un ciclo de aproximación-separación. En estas simulaciones, se varió además el valor de la amplitud libre de la misma manera que en la figura 2.5.

Además de las soluciones de los dos regímenes que aparecen en los resultados experimentales, las simulaciones numéricas presentan en determinadas circunstancias una tercera solución para la ecuación de movimiento del sistema. Esta solución sitúa al sistema en un estado que no es estable, pasando al cabo del tiempo a alguno de los dos estados estables de los regímenes atractivo y repulsivo. Este estado no es observable experimentalmente debido a su inestabilidad.

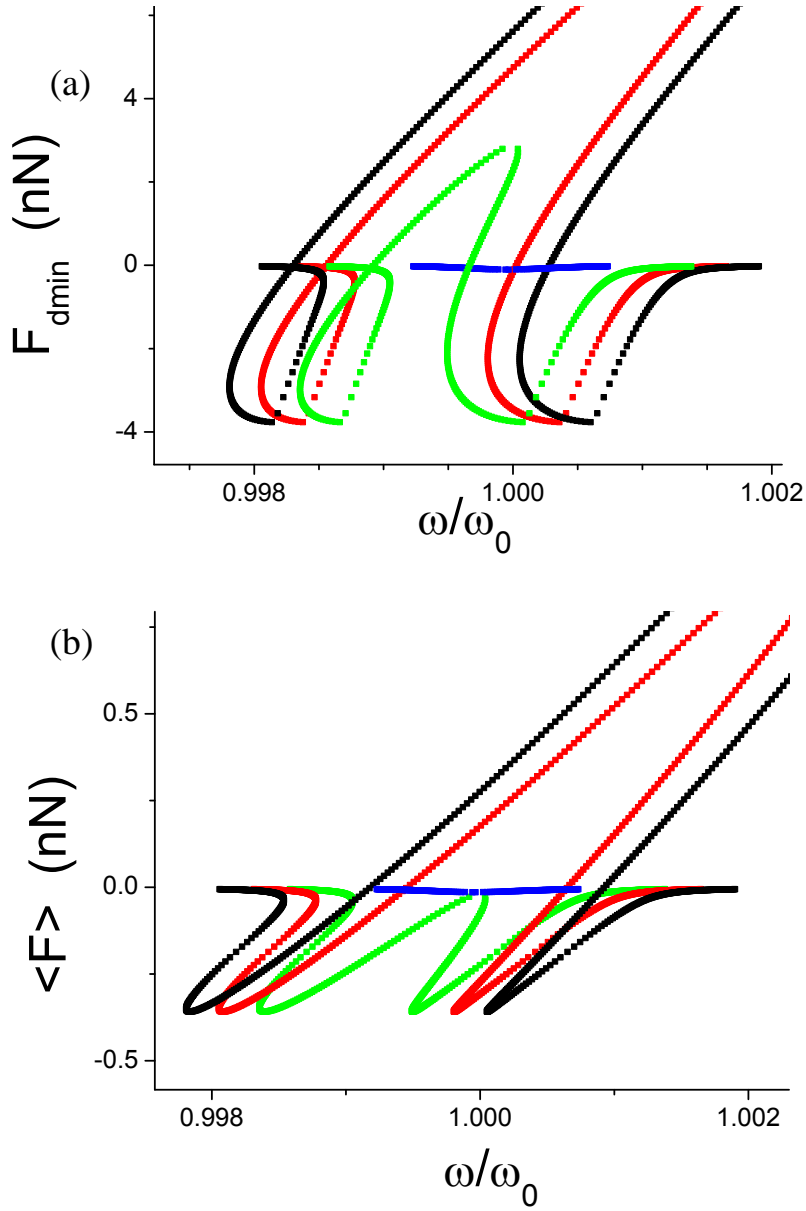


Figura 2.9. (a) Fuerza máxima y (b) fuerza media en función de la frecuencia para distintos valores de la amplitud libre [11 nm en negro, 10 nm en rojo, 9 nm en verde y 7 nm en azul]. $z_c=8$ nm, $\gamma=30$ mJ/m², $E=1$ GPa, $k=20$ N/m, $Q=400$, $R=5$ nm.

Se observa en la figura 2.9, que para una frecuencia igual a la frecuencia natural de la micropalanca ($\omega=\omega_0$), la fuerza media y máxima para valores de A_0 menores de 9 nm, (curvas azul oscuro y verde), no tienen solución repulsiva (valores de fuerza media superiores a cero). En el caso de $A_0=10$ nm (curva roja), para un valor de $\omega/\omega_0=1$ se

observan tres posibles soluciones que se corresponden con los dos regímenes estables y con el estado metaestable. Para valores de amplitud libre superiores a 10 nm, la única solución estable es la del régimen repulsivo.

La ecuación (2.77) será desarrollada en el siguiente capítulo. Aquí permite describir la dependencia de la energía disipada por la fuerza de interacción con la fuerza media, la amplitud de oscilación, la posición de reposo y algunos factores de la micropalanca. Para una misma posición de reposo, la energía disipada dependerá de la amplitud de oscilación alcanzada y la fuerza media obtenida en la oscilación. El sistema tratará de minimizar la energía disipada modificando la amplitud de oscilación dando lugar a la coexistencia de dos o tres soluciones cuando la competición entre el valor de la amplitud y la fuerza media resultante lo permitan.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A A_0}{Q} \sin \phi - \frac{\pi k}{Q} A^2 = \frac{\pi k A A_0}{Q} \left(-\frac{A}{A_0} \pm \sqrt{1 - \frac{4Q^2 (z_c z_0 + z_0^2 + A^2)^2}{k^2 A^2 A_0^2 (z_c + z_0)^2} \langle F_{ts} \rangle^2} \right) \quad (2.77)$$

El estado metaestable sirve de puente entre los dos regímenes y favorece el salto al régimen repulsivo haciéndolo menos costoso energéticamente. El salto desde el régimen repulsivo al atractivo no requiere de este estado intermedio ya que la propia disminución de la amplitud del estado atractivo compensa el aumento de la fuerza media que hay entre un régimen y otro.

Las curvas de resonancia de la fase muestran que la frecuencia de excitación juega un papel muy importante a la hora de determinar las condiciones en las que se toma la imagen, tanto en el régimen repulsivo como en el atractivo. Para una misma distancia de separación, la fuerza de interacción media y la fuerza instantánea en ese punto dependen de la frecuencia de excitación por lo que operar a frecuencias diferentes nos hará ejercer una fuerza diferente sobre la superficie.

La variación de la fuerza ejercida sobre la muestra en función de la frecuencia utilizada depende del régimen de interacción en el que se encuentra el sistema. De esta forma, operando en el régimen atractivo, un aumento de la frecuencia de excitación para la visualización de la superficie conllevará una disminución de las fuerzas empleadas. Del mismo modo, operar a una frecuencia inferior a la natural estando en el régimen repulsivo disminuye las fuerzas empleadas.

No obstante, el mecanismo se complica si al variar la frecuencia se varía de régimen de interacción ya que en este caso las fuerzas empleadas pueden seguir tendencias diferentes. En general, operar a frecuencias menores de la de resonancia

favorecerá, la aparición de soluciones en el régimen repulsivo y utilizar frecuencias mayores que la natural puede hacer que el sistema salte al régimen atractivo.

Por todo ello se han de escoger los parámetros experimentales de forma cuidadosa para optimizar las fuerzas empleadas al tomar imágenes de muestras delicadas como polímeros, ADN o proteínas.

En la figura 2.10 se muestran valores de la fuerza de interacción en función de la distancia para varias amplitudes libres tomadas a dos frecuencias distintas.

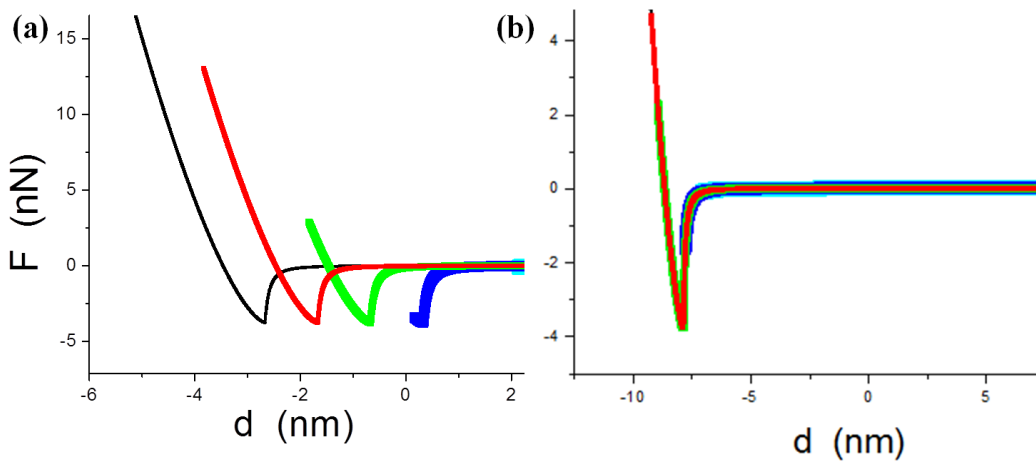


Figura 2.10. Curvas de fuerza frente a distancia para varios valores de A_0 (11nm, 10nm, 9nm, 8nm y 7nm), operando a una frecuencia, (a) a la que $\Phi = 90^\circ$ o (b) igual a la frecuencia de resonancia libre ($\omega = \omega_0$). $I = 30$ mJ/m², $z_c = 8$ nm. Las curvas en la figura (a) se han representado desplazadas unas respecto a otras a lo largo del eje de distancias para una mayor claridad. El origen de distancias en la figura (b) se corresponde con la posición media de la micropalanca (8 nanómetros) y marca el centro de la oscilación.

La figura 2.10a muestra los valores cuando se excita la micropalanca a una nueva frecuencia en la que el valor de la fase es 90° . Esta frecuencia está muy próxima a la nueva frecuencia de resonancia y es la frecuencia que la realimentación trata de mantener en un AFM modulado en frecuencia. Las curvas de la figura 2.10a se han desplazado en el eje de distancias para mayor claridad. La figura 2.10b muestra los valores de fuerza cuando la frecuencia es igual a la de resonancia libre y suele ser la frecuencia utilizada en AM-AFM.

La forma de la curva de fuerza es única pero dependiendo de la frecuencia utilizada, la fuerza que siente la punta en el momento de la oscilación en que más cerca está de la superficie (F_{dmin}) es diferente. Por ejemplo, las curvas para una amplitud de oscilación de 8nm, pintadas en azul oscuro en la figura 2.10, alcanzan valores máximos

diferentes según la frecuencia utilizada. En concreto: -1.6nN y de -4nN para las curvas con frecuencia igual a la natural y con la frecuencia que mantiene la fase en 90° respectivamente.

El hecho de variar la frecuencia de excitación hará que la punta explore más o menos tramo de la curva de fuerzas ya que la amplitud de oscilación varía con esta frecuencia. Este hecho puede ayudar a incrementar la sensibilidad del aparato ya que determinar las condiciones en las que la punta recorra las regiones con gradiente máximo permitirá emplear una frecuencia de trabajo y otros parámetros que mejoren la resolución de las imágenes tomadas.

La curva con amplitud libre igual a ocho nanómetros explora solo parte de la región de fuerzas atractivas cuando se emplea una frecuencia igual a la natural, pero cuando oscila a frecuencia igual a la de la nueva resonancia (en este caso esa frecuencia está por debajo de la frecuencia natural $\omega_r=0.999\omega_0$) recorre toda la región de fuerzas atractivas y se mete un poco en la zona de fuerzas repulsivas. Si se consiguen experimentalmente los parámetros que permitan esto, aumentando la región de régimen atractivo que recorre la punta sin que haya un salto previo al régimen repulsivo, se conseguiría un incremento de la sensibilidad de la punta al recorrer regiones de mayor gradiente [145, 146].

Estas ideas se explorarán más a fondo en el capítulo 6, junto con procedimientos para reconstruir la fuerza de interacción a partir de observables experimentales.

2.4.4 Efecto del aumento del factor de calidad.

La resolución máxima del microscopio de fuerzas viene dada por su límite de detección, es decir, la mínima fuerza capaz de detectar por encima del ruido térmico [147].

$$F_{\min}^{din} = k \frac{z_{\omega=\omega_0}}{Q} = k \frac{\sqrt{\langle z^2 \rangle_{res}}}{Q} = \sqrt{\frac{2k_B T k \Delta\omega}{\pi\omega_0 Q}} \quad (2.78)$$

k_B es la constante de Boltzmann ($\cong 1.38 \cdot 10^{-23}$ J/K), T es la temperatura medida en grados Kelvin y $\Delta\omega$ es la variación de frecuencias. Un aumento del factor de calidad Q permite el aumento de la resolución del AFM.

El efecto que se consigue en una curva de resonancia al aumentar el factor de calidad, manteniendo k constante, es el de estrecharla tal y como se aprecia en la figura 2.11.

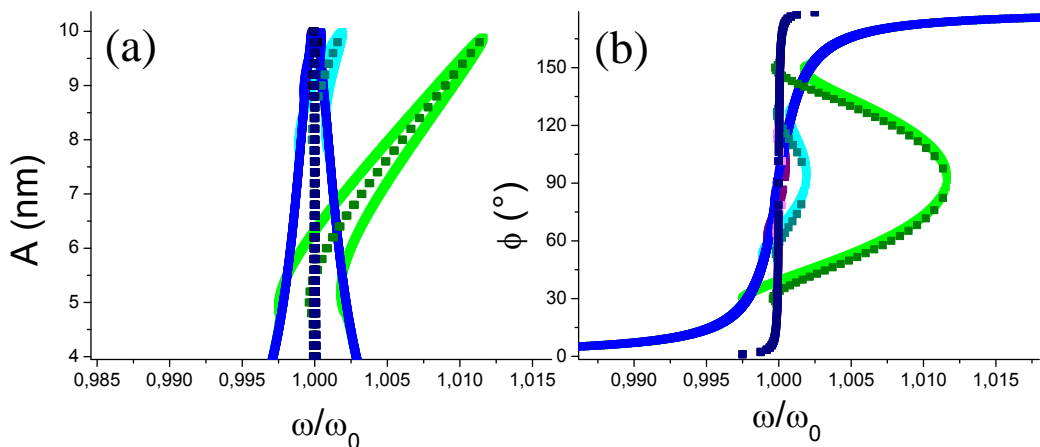


Figura 2.11. Curvas de resonancia para la amplitud (a) y la fase (b) para valores de la posición de reposo de la micropalanca (z_c) de 9, 8 y 5 nm para las curvas de colores azul, cian y verde respectivamente. Se han utilizado dos factores de calidad diferentes. En los colores claros, $Q=400$; en los oscuros y punteadas $Q=10000$. $A_0=10$ nm, $R=2$ nm. $k=20$ N/m. $E=70$ GPa.

En la curva de fase, el efecto de incrementar el factor de calidad hace que la variación de la fase con la frecuencia sea mucho más pronunciada “enderezando” la curva, desplazando la frecuencia de resonancia y la fase para esa frecuencia a valores inferiores.

En la figura 2.11 se muestran los posibles valores de amplitud y fase para cada frecuencia, utilizando distintos valores de la posición de reposo z_c . Según disminuye este valor, la punta baja más y las fuerzas repulsivas cobran mayor importancia desplazando la resonancia a valores superiores al de la frecuencia natural. El efecto de disminuir la distancia entre la punta y la muestra es similar al de aumentar la amplitud libre de oscilación. La amplitud libre utilizada es de 10 nanómetros.

La curva 2.12 muestra el resultado que se produce en las curvas de fase en torno a la nueva frecuencia de resonancia, al variar gradualmente el factor de calidad para un $z_c=8$ nm. Se puede apreciar que el valor de la fase va disminuyendo al aumentar Q hasta un valor límite que ya no es modificado. El cambio es notable para valores bajos de Q , pero según Q aumenta y los valores del factor de calidad se hacen elevados, la curva apenas cambia, manteniendo una forma permanente y que puede verse en la figura 2.12b ($Q=10000$). Para un valor de Q de 400, el valor de fase a la nueva frecuencia de resonancia es 92° , mientras que a partir de 5000, la fase vale ya 90° cuando la frecuencia es igual a la nueva frecuencia de resonancia y la curva de resonancia de la fase ya no cambia aunque siga aumentando el factor de calidad.

La característica principal de esta curva de fase independiente de Q es que el valor de la fase a la nueva frecuencia de resonancia solo es 90° para valores altos de Q .

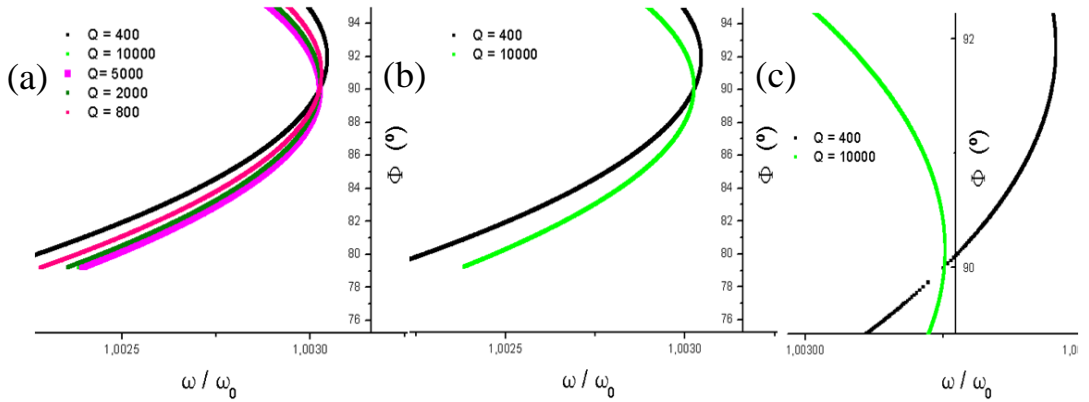


Figura 2.12. Curvas de resonancia para la fase a medida que Q varía. (a) Evolución de la curva fase-frecuencia para varios valores de Q . (b) curvas de resonancia para la fase para los factores de calidad máximo y mínimo contemplados. (c) El punto de corte de las diversas curvas obtenidas para los distintos valores de Q se produce en el mismo punto ($\omega/\omega_0 = 1.00303$). En este punto, la frecuencia de resonancia (a la que la amplitud es máxima) se corresponde con la frecuencia a la que la fase es 90° .

Como se ha explicado anteriormente, el AFM modulado en frecuencia mantiene un control sobre la frecuencia de la oscilación de forma que el microscopio oscile siempre en resonancia. Para ello utiliza un PLL (Phase lock loop) que mide la frecuencia para la que la fase es 90° . La unidad de control excita la micropalanca de forma que se mantenga la frecuencia a la que la fase es 90° . Esta frecuencia no es exactamente la de resonancia y depende de la interacción de la forma siguiente:

$$\phi = 90^\circ \Rightarrow \frac{\omega_{\phi=90}}{\omega_0} = \frac{1}{\sqrt{\left(1 - \frac{2\langle F_c \cdot z \rangle}{kA_0^2}\right)}} = A_0 \frac{\sqrt{k}}{\sqrt{(kA_0^2 - 2\langle F_c \cdot z \rangle)}} = \sqrt{\left(\frac{\omega_r}{\omega_0}\right)^2 - \frac{1}{2Q}} \quad (2.79)$$

Como indica la ecuación anterior y puede apreciarse en la figura 2.12, cuanto mayor sea el Q utilizado, menor es la diferencia con la frecuencia de resonancia. Para valores bajos de Q , esta frecuencia presenta dos valores de fase, ya que no es exactamente la frecuencia de resonancia. Este hecho no ocasiona una biestabilidad en el FM-AFM porque la frecuencia sigue siendo una función bien definida con la fase ya que a cada fase solo le corresponde una frecuencia, pero introduce un error en el cálculo de la frecuencia de resonancia que será mayor cuanto más bajo sea el Q .

Por último se estudia el efecto de aumentar el factor de calidad cuando se utilizan amplitudes de oscilación pequeñas. La figura 2.13 muestra las curvas de

resonancia para los mismos valores que la figura 2.11 pero para una amplitud libre de 1 nanómetro.

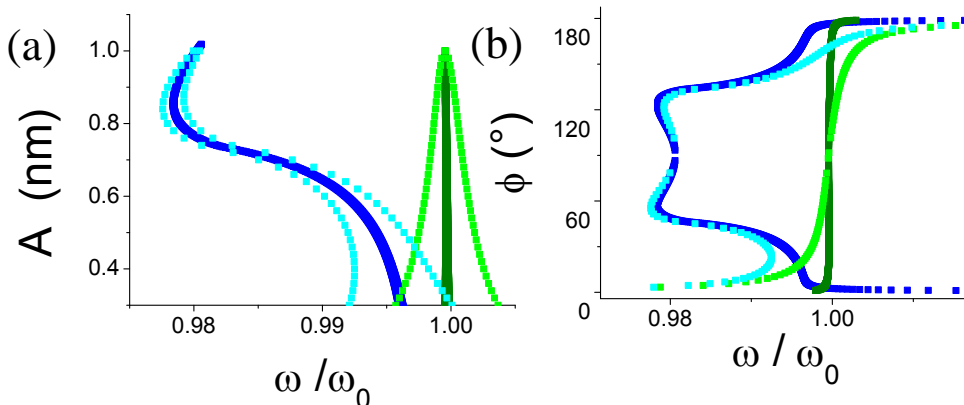


Figura 2.13. Curvas de resonancia para la amplitud (a) y la fase (b) para valores de la posición de reposo de la micropalanca (z_c) de 2, 1, 0.9, 0.8, y 0.5, nanómetros para las curvas de colores azul, cian, verde, magenta y rojo respectivamente. Se han utilizado dos factores de calidad diferentes. En los colores claros $Q=400$; en los oscuros $Q=10000$. $A_0=1$ nm, $R=2$ nm. La curva para $z_c=0.5$ nm no aparece en amplitud y en fase solo la correspondiente a un Q de 10000 por claridad de la figura.

Al disminuir la amplitud libre, el régimen estable es el atractivo en contraposición a los resultados de la figura 2.11 en los que, para los mismos valores de *setpoint* utilizados (0.8, 0.9), el régimen estable de operación era el repulsivo.

Para amplitudes pequeñas de oscilación, el hecho de aumentar el Q y que se estrechen las curvas de resonancia, hace que la variación de la fase o la amplitud con un cambio en z_c sea más brusco y que el sistema se vuelva más inestable que con un factor de calidad bajo.

2.5 Conclusiones.

En el modelo teórico utilizado para describir el funcionamiento del microscopio de fuerzas con modulación de amplitud se aproxima la micropalanca mediante un oscilador no lineal amortiguado y forzado de masa puntual restringido a moverse en una dimensión.

El oscilador está sometido a una fuerza no lineal correspondiente a la interacción entre punta y muestra. En esta fuerza se ha incluido una componente atractiva dada por la fuerza de van der Waals y una componente repulsiva correspondiente al contacto elástico entre superficies según los modelos JKR y DMT de

mecánica de contacto. Como contribuciones no conservativas de la fuerza de interacción punta-muestra se consideran una fuerza de rozamiento viscoso proporcional a la velocidad de la punta en contacto con la muestra y definida por la ecuación (2.14) y la presencia de histéresis tanto en la energía de adhesión como en la fuerza de largo alcance.

Las soluciones numéricas de la ecuación de movimiento muestran una periodicidad igual a la de la fuerza de excitación. La amplitud, el desfase respecto a la excitación y la deflexión media caracterizan las soluciones.

En muchos casos relevantes, las soluciones de la ecuación encontradas numéricamente se pueden aproximar mediante oscilaciones sinusoidales. Esto, junto al teorema del *virial* y la conservación de la energía permite desarrollar un método analítico que describe las soluciones de la ecuación de movimiento para una fuerza de interacción punta-muestra arbitraria. En el caso de interacciones conservativas, es posible obtener expresiones analíticas que describen el comportamiento de la amplitud y el desfase frente a la frecuencia y la distancia.

Al representar la amplitud y fase frente a la frecuencia u otras variables frente a la frecuencia de oscilación se construyen curvas de resonancia que muestran el comportamiento del microscopio ante pequeños cambios en esta frecuencia y aumentan el conocimiento sobre la dinámica del sistema, el proceso de salto entre regímenes y el efecto de la modificación de parámetros como el factor de calidad y la frecuencia de resonancia. Estas curvas permiten determinar la frecuencia de trabajo idónea para mejorar la sensibilidad del microscopio en una configuración dada.

Capítulo 3: Análisis teórico de los procesos de disipación de energía

El contraste en las imágenes de fase tomadas con un microscopio de fuerza en modulación de amplitud está íntimamente relacionado con la energía disipada en una oscilación de la micropalanca. En el presente capítulo se explorarán los mecanismos de disipación de energía que dan origen al contraste de fase en materiales con diversas características y propiedades, encontrando que la variación de la energía disipada en función de la amplitud de oscilación tiene un comportamiento único dependiendo del proceso de disipación implicado, y que este es independiente de los parámetros experimentales. El estudio de las curvas de disipación permitirá conocer el proceso de disipación que hay detrás de una imagen concreta de contraste de fase. En el caso de fuerzas de largo alcance es posible desarrollar una expresión analítica que da cuenta de estos resultados.

3.1 Introducción. Contraste de fase y disipación de energía.

Las imágenes de contraste de fase, es decir, la obtención de información complementaria a la topográfica por medio de la fase, ha permitido estudiar muestras heterogéneas obteniendo información de su composición [27, 28, 32, 35, 36, 38, 40, 44, 108, 137, 148-159], distinguiendo los distintos elementos de la superficie debido a la diferencia de su interacción con la punta del microscopio. Esta diferencia se debe a los distintos tipos de interacción entre la punta y la muestra, y dentro de un mismo tipo de interacción, a los diferentes parámetros que caracterizan cada material.

Para convertir las imágenes de contraste de fase en un método cuantitativo que permita analizar las propiedades de los materiales a escala nanométrica es preciso contar, entre otras cosas, con un modelo teórico preciso que permita entender la dependencia de la fase con los parámetros operacionales del microscopio y con los procesos de disipación de energía que se produzcan entre la punta y la muestra.

Con este objetivo, a lo largo del presente capítulo se amplía el modelo teórico expuesto en el capítulo anterior. Esto permitirá identificar distintos procesos de disipación de energía y posteriormente se podrá utilizar para obtener las propiedades características de diferentes materiales, a través de la comparación experimental.

La gran resolución espacial obtenida en las imágenes de contraste de fase es debida a la sensibilidad de la fase, que es capaz de detectar pequeños cambios en la energía disipada por la interacción de la punta y la muestra. La disipación de energía se puede estudiar desde un punto de vista atómico [160-162] o a una escala nanoscópica [163-166].

En el primer caso el énfasis se pone en los procesos atómicos específicos que permiten transformar la energía mecánica de la punta en movimientos atómicos y moleculares en la muestra. Se han propuestos diversos mecanismos que van desde el movimiento de cargas imágenes inducido por la punta y sus correspondientes pérdidas óhmicas a los cambios estructurales reversibles en la unión punta-muestra, pasando por la excitación de fonones en la muestra debido a la intensidad de las fuerzas de interacción de corto alcance.

La perspectiva nanométrica, se centra en la forma general de los procesos de disipación y su relación con las magnitudes macroscópicas del material, como la energía superficial, el módulo de elasticidad, la viscosidad, etc.

Puesto que la realidad física subyacente es la misma, ambos puntos de vista son compatibles y dan información sobre las mismas características físicas [167, 168] dentro de las restricciones dadas por las simplificaciones utilizadas en cada caso. En este trabajo, el punto de vista seguido es el de la perspectiva nanométrica, origen de los desarrollos del capítulo anterior.

Como se apuntó en el primer capítulo de este trabajo, utilizar la diferencia entre las fases de la señal de excitación y la de la respuesta de la punta permite tomar imágenes con variación composicional en muestras heterogéneas. De hecho, las imágenes de fase se han convertido en una herramienta muy importante a la hora de obtener, con gran resolución espacial, mapas de variación de la composición, la fricción, la viscoelasticidad o la adhesión con independencia de la topografía de la muestra. Sin embargo, este contraste composicional no ha podido transformarse hasta ahora en información cuantitativa que dé cuenta de las propiedades de cada material.

Lo que sí ha quedado establecido claramente, a través de simulaciones numéricas y expresiones analíticas, es que el contraste de fase de una imagen tomada a una amplitud constante está directamente relacionado con procesos de disipación [32, 76]. Utilizando la expresión encontrada por Tamayo y colaboradores, y mostrada ya con anterioridad en la ecuación (2.60), se puede ver que la variación del seno de la fase está

directamente relacionada con la variación de energía disipada en las distintas partes de la muestra ya que la amplitud permanece constante.

$$\Delta \text{sen} \phi = -\frac{Q}{\pi k A A_0} \Delta E_{dis} \quad (3.1)$$

Este contraste de fase también depende de la fuerza conservativa a través del *virial* y de la fuerza media, tal y como aparece en la ecuación (2.63).

$$\cos \phi = \frac{2Q}{k A_0 A} \left(\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right) = \frac{A_0}{A} \overline{\langle F_c \cdot z \rangle} \quad (3.2)$$

No obstante, estas contribuciones son constantes si la amplitud permanece inalterable, ya que si eliminamos la energía disipada de la ecuación general que describe el comportamiento de la amplitud (ecuación (2.65)) nos queda una expresión que relaciona la amplitud de la punta con la fuerza media y el *virial* a través de parámetros de la micropalanca que son constantes durante la adquisición de una imagen,

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - \frac{16Q^2}{k^2 A_0^4} \left(\frac{\langle F_c \rangle^2}{k} - \langle F_c \cdot z \rangle \right)^2}} = \frac{A_0}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm \sqrt{1 - 4 \overline{\langle F_c \cdot z \rangle}^2}} \quad (3.3)$$

Si A es constante, $\overline{\langle F_c \cdot z \rangle}$ es constante por lo que la variación de la fase dada por la ecuación (3.2) es cero. Si tampoco hay procesos de disipación de energía, no se obtendrá contraste de fase durante la adquisición de una imagen a amplitud constante.

$$\Delta \cos \phi = 0 \quad \Delta \text{sen} \phi = 0 \quad (3.4)$$

Para observar de forma conjunta esta característica, es conveniente utilizar la ecuación completa general obtenida en el capítulo anterior (ecuación (2.70)), y que relaciona la fase con la energía disipada en un ciclo y las contribuciones de la fuerza conservativa.

$$\phi = \arctan \frac{1 \pm \sqrt{1 - 2 \overline{E_{dis}} - 4 \overline{\langle F_c \cdot z \rangle}^2}}{2 \overline{\langle F_c \cdot z \rangle}} \quad (3.5)$$

En ausencia de energía disipada y dado que las contribuciones conservativas están ligadas a la amplitud y serán constantes a lo largo de la imagen, el contraste de fase, $\Delta\phi$, es nulo.

Estas ecuaciones permiten, por tanto, explicar el contraste de fase en función de los procesos de disipación de energía. Conociendo estos procesos se puede calcular el comportamiento de la fase durante un experimento, pero también permiten estudiar las características del proceso disipación de energía que origina el contraste de fase.

3.2 Fuentes de disipación de energía.

3.2.1 Curvas de energía disipada.

La expresión (2.60) permite relacionar directamente la energía disipada durante un ciclo de oscilación con los parámetros medibles durante el funcionamiento de una AFM en modulación de amplitud, la amplitud A y la fase ϕ . Trabajando a una frecuencia igual a la natural ($\omega=\omega_0$), la ecuación queda como sigue:

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2}{Q} A_n [\sin\phi - A_n] \quad (3.6)$$

Donde A_n es la amplitud normalizada $A_n=A/A_0$. Experimentalmente, tal y como se indica en el capítulo 1, la obtención de curvas de fuerza permite obtener los valores de la amplitud de oscilación y la fase en función de la distancia entre la micropalanca y la muestra. Estas curvas caracterizan un material, ya que describen el comportamiento de la punta a cualquier distancia para unos parámetros de la punta especificados, singularizando la fuerza de interacción del sistema que es la que hace cambiar la amplitud y la fase con la distancia.

Las curvas de fuerza con valores de amplitud y fase en función de la distancia y la ecuación (3.6) forman un sistema de tres ecuaciones con cuatro incógnitas, lo que permite elegir la representación de la energía disipada en función de cualquiera de las otras variables, amplitud, fase o distancia.

Representar la energía disipada en función de la distancia presenta un problema de comparación entre distintos experimentos ya que con el microscopio solo se puede obtener directamente diferencias de distancias, no distancias absolutas (se obtiene el movimiento del piezo, y con ello el de la posición de reposo de la micropalanca z_c , desde una posición a otra). Para conocer el origen del eje en el que se representa la distancia es posible aplicar varios métodos [169, 170]. El más sencillo consiste en obtener una curva de deflexión media frente a distancia simultáneamente a la curva amplitud-distancia. El

origen del eje de distancia viene dado por el punto en el que la deflexión pasa por cero con pendiente negativa [171]. En experimentos donde no se alcance el contacto no resulta posible conocer exactamente el origen de eje de distancia. Por tanto, este eje quedará expresado en términos de la posición del piezo z_c , y su origen representa la posición correspondiente al valor umbral preestablecido de la amplitud. Es importante resaltar que la única diferencia entre representar la posición del piezo z_c y la distancia entre la punta y la muestra es la posición del origen.

El uso de la amplitud como variable dependiente fue empleado por primera vez por Martínez y García [77], y permite esquivar la incertidumbre en el origen de las distancias. En la figura 3.1, pueden apreciarse los pasos a seguir para construir una curva de disipación de este tipo. Basta con seleccionar pares de valores de amplitud y fase obtenidos a la vez por el microscopio en la curva de fuerza (mismo valor de desplazamiento del piezo) y dibujarlos uno en función del otro. Estos valores son introducidos en la ecuación (3.6) y convertidos en energía disipada durante un ciclo de oscilación.

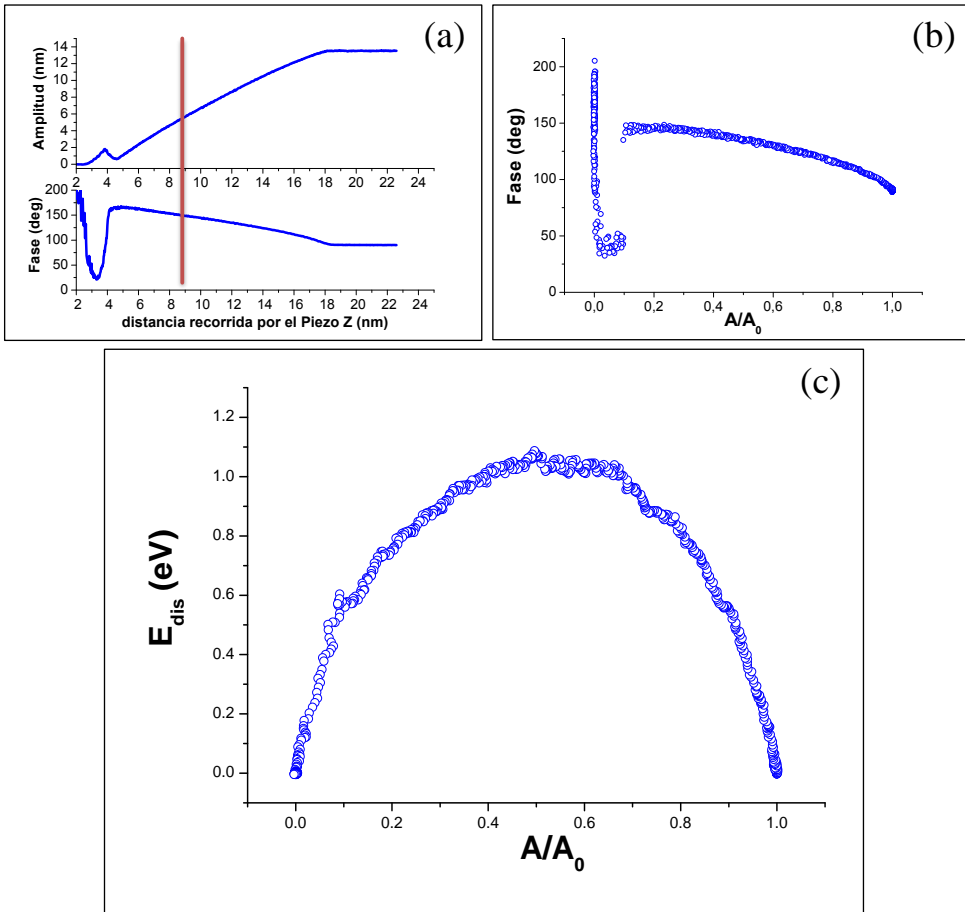


Figura 3.1. Obtención de una gráfica de energía frente a amplitud de oscilación a partir de las curvas de fuerza y los datos experimentales de amplitud y fase, mediante el uso de la ecuación (3.6). Datos experimentales obtenidos por el doctor Nicolás F. Martínez sobre una muestra de silicio.

Al normalizar el eje de abscisas, dividiendo la amplitud de oscilación por la amplitud libre A_0 , se puede obtener una mayor independencia de las diversas situaciones experimentales ya que la amplitud es el parámetro más influyente, y permite calcular directamente la energía disipada para un valor cualquiera de *setpoint*. El *setpoint* es el parámetro del programa del microscopio que determina la amplitud de trabajo u oscilación durante el experimento y sus valores van de cero a uno. Cuando el *setpoint* es uno, la amplitud de trabajo es igual a la amplitud de oscilación libre. Por tanto, el *setpoint* permite determinar la amplitud de trabajo como una fracción de la amplitud libre. Tal y como hemos definido la amplitud normalizada A_n , esta se corresponde con el valor instrumental del *setpoint* ya que $setpoint_p = A/A_0 \equiv A_n$.

A continuación veremos como el hecho de representar la energía disipada de forma que puedan compararse diversos experimentos y simulaciones teóricas sin que las condiciones experimentales enturbien los resultados, permite identificar el proceso de disipación que ha tenido lugar.

Las curvas experimentales de energía disipada pueden ser comparadas con las obtenidas mediante simulaciones numéricas en las que la energía disipada se obtiene al integrar la fuerza de interacción en función de la distancia entre punta y muestra.

$$E_{dis} = \left| \oint \bar{F}_i \cdot d\bar{z} \right| \quad (3.7)$$

Hacer dicha integral es calcular el área comprendida entre la fuerza de interacción existente al aproximar la punta a la muestra y la fuerza de interacción al separarla. La histéresis en dichas curvas es la causante de la disipación por lo que solo las fuerzas no conservativas tendrán relevancia a la hora de calcular la energía disipada.

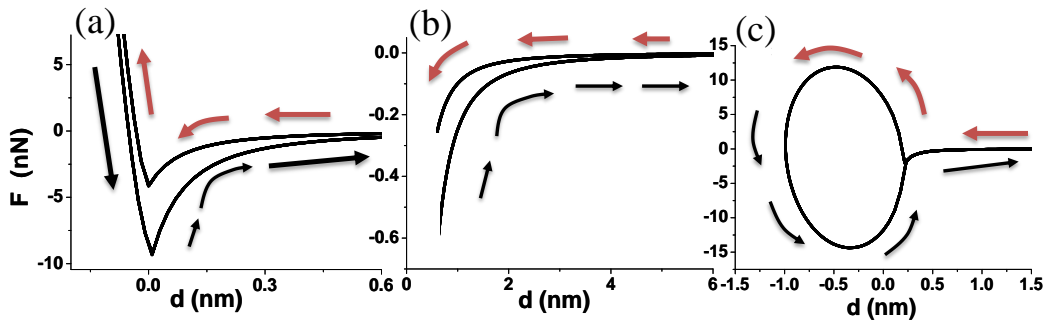


Figura 3.2. Fuerzas de interacción no conservativas en función de la distancia de separación con presencia de histéresis (a) en las fuerzas de largo y corto alcance, (b) en la fuerza de largo alcance o (c) en la fuerza viscoelástica.

En el capítulo dos se describieron diferentes fuerzas no conservativas que pueden aparecer en una interacción entre la punta del microscopio y la muestra y que permiten estudiar un amplio rango de situaciones experimentales. La gráfica 3.2 muestra distintas histéresis que pueden presentar dichas fuerzas al realizarse un ciclo de aproximación y separación entre el microscopio y la superficie.

Las fuerzas no conservativas contempladas en este trabajo, al igual que en el capítulo anterior, son las fuerzas viscoelásticas y las que provienen de la presencia de histéresis tanto en las fuerzas de largo alcance como en las de contacto descritas por el modelo DMT.

3.2.2 Histéresis en las fuerzas de largo alcance.

La fuerza de largo alcance utilizada preferentemente a lo largo de este trabajo es una fuerza atractiva tipo van der Waals que varía con el inverso de la distancia al cuadrado.

$$F_{vdW} = -\frac{\alpha(t)}{d^2} \quad (3.8)$$

Donde $\alpha=\alpha_i$ para $t \in [0, T/2]$ y $\alpha=\alpha_v$ para $t \in [T/2, T]$, siendo T el periodo de la oscilación. La histéresis en la fuerza vendrá descrita por la diferencia entre el valor de α al acercarse la punta de la muestra y al separarse.

$$\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_v \quad (3.9)$$

La energía disipada en un ciclo de oscilación cuando interviene una fuerza de este tipo puede ser calculada mediante la siguiente expresión:

$$E_{dis} = \left| \oint -\frac{\alpha}{z^2} dz \right| = \int_{d_1}^{d_2} \frac{-\alpha_v}{d^2} dz + \int_{d_2}^{d_1} \frac{-\alpha_i}{d^2} dz = \Delta\alpha \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) \quad (3.10)$$

Donde d_1 y d_2 representan, respectivamente, la distancia mínima y máxima que alcanza la punta respecto a la superficie durante el ciclo de oscilación.

3.2.3 Histéresis en las fuerzas de contacto.

Cuando la punta entra en contacto con la superficie, además de la fuerza de adhesión, aparecen fuerzas repulsivas debidas a las repulsiones iónicas y al principio de exclusión de Pauli. El modelo DMT establece una fuerza que tiene en cuenta todas estas componentes y que, tal y como se muestra en la ecuación (2.7), puede describirse por la siguiente expresión:

$$F_{DMT} = \frac{4}{3}ER^{1/2}\delta^{3/2} - 4\pi R\gamma \quad (3.11)$$

En muestras que no tengan propiedades viscoelásticas, la única fuente de disipación en contacto es la debida a la histéresis en la adhesión superficial.

$$E_{dis} = \left| \oint 4\pi R\gamma dz \right| = 4\pi R \left[\int_{\delta_{max}}^0 \gamma_i dz + \int_0^{\delta_{max}} \gamma_v dz \right] = 4\pi R\delta_{max}\Delta\gamma \quad (3.12)$$

Siendo $\Delta\gamma$ la diferencia entre la energía superficial al acercarse la punta y al separarse, es decir, la variación de energía superficial en un ciclo y δ_{max} la máxima deformación producida en un ciclo. Esta deformación máxima coincide con el punto mínimo de la oscilación cuya distancia d es, en este caso, negativa respecto a la superficie ya que al estar en contacto, la punta penetra en la superficie: $-d = \delta_{max} = -z_c - z_0 + A$ y $A > z_c + z_0$.

3.2.4 Fuerza viscoelástica.

Para simular la respuesta viscoelástica de un material, en el capítulo dos se combinaron el modelo de Voigt y la mecánica de contacto de Hertz para obtener una fuerza que tuviera en cuenta la viscosidad y la deformación de la superficie. La energía disipada por una fuerza así viene descrita por la ecuación siguiente.

$$E_{dis} = \left| \oint \eta \sqrt{R\delta} \dot{\delta} \partial z \right| = 2\eta \sqrt{R} \int_0^\delta \sqrt{\delta} \dot{\delta} \partial z \quad (3.13)$$

Cada una de las fuentes de disipación antes modeladas contribuye a la energía total disipada, dependiendo de los diferentes procesos de disipación de energía que tengan lugar durante la interacción entre la punta y la muestra. Tal y como se verá más adelante, la disipación total será una combinación de estas fuentes de disipación lo que permitirá obtener, de la curva total, las contribuciones de cada proceso de disipación involucrado.

3.3 Variación de la energía disipada con los parámetros experimentales.

El objetivo principal de este capítulo es la obtención de un mecanismo de identificación de los procesos de disipación de energía que permita utilizar el microscopio de fuerza atómica con modulación en amplitud como una herramienta de análisis cuantitativo de las propiedades de los diversos materiales.

Este método debería permitir identificar el proceso de disipación que produce una cierta curva de disipación experimental como la que aparece en la figura 3.1. El comparar el experimento con las simulaciones numéricas que describen dicho proceso de disipación, permitirá obtener información sobre los parámetros característicos del material.

Para poder identificar las distintas fuentes de disipación, las curvas utilizadas han de ser independientes de los parámetros experimentales relacionados con la punta utilizada o los modos de operación (k , Q , R , A_0) de forma que las variaciones de las condiciones experimentales no alteren la forma de la curva de disipación.

Las curvas de disipación no son independientes de estos parámetros ya que, tal y como indica la ecuación (3.6), la energía disipada depende de dichos parámetros tanto directamente como indirectamente a través de los valores de la fase.

Utilizando la ecuación (2.63) que relaciona la fase con la fuerza de interacción, para sustituir el valor de la fase en la ecuación (3.6), se obtiene una expresión que muestra más claramente la dependencia de la energía disipada, no solo con el tipo de interacción, sino con los parámetros experimentales.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2}{Q} \left[-A_n^2 + A_n \sqrt{1 - \left\{ \frac{2Q}{k A_n A_0^2} \left[\frac{\langle F_{ts} \rangle^2}{k} - \langle F_{ts} \cdot z \rangle \right] \right\}^2} \right] \quad (3.14)$$

Esta dependencia puede apreciarse gráficamente en la figura 3.3 donde se han representado, en forma de ejemplo, distintas curvas de disipación frente a la amplitud normalizada para dos materiales y distintas condiciones experimentales.

En ella se simulaban dos materiales con características viscoelásticas diferentes (silicio y poliestireno) y se variaron las condiciones de observación mediante la modificación de la amplitud libre.

El poliestireno ha sido simulado para dos amplitudes diferentes y representado por las líneas azul oscuro ($A_0=10$ nm) y verde ($A_0=20$ nm). El resto de curvas corresponden al silicio con valores de amplitud libre de 1, 6, 10, 20, 40 y 60 nm (curvas azul claro, morado, rojo, negro, amarillo y rosa respectivamente). El hecho de que para un mismo material se obtengan valores de la disipación tan diferentes, hace difícil comparar de manera apropiada experimentos realizados en distintas condiciones experimentales.

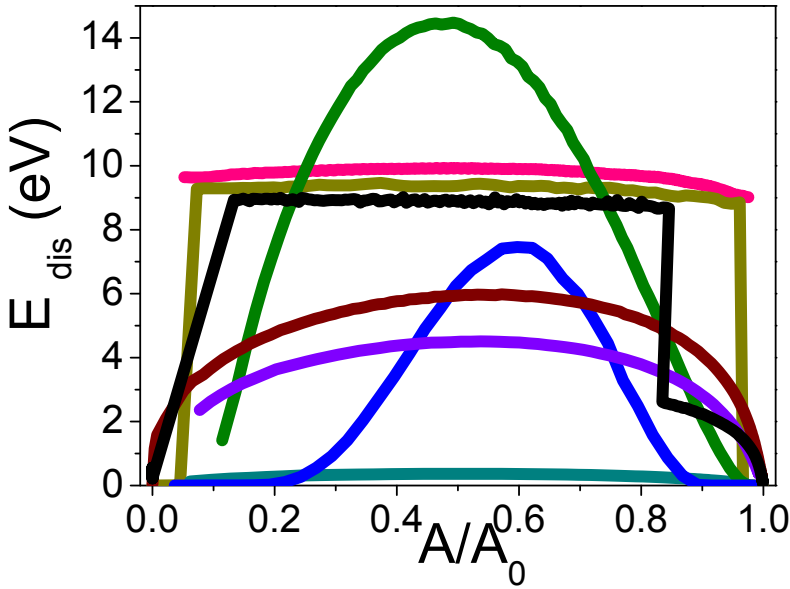


Figura 3.3 Simulaciones numéricas de la energía disipada en función de la amplitud normalizada para silicio (representado en azul claro, morado, rojo, negro, amarillo y rosa para valores de amplitud libre de 1, 6, 10, 20, 40 y 60 nm respectivamente) y poliestireno (azul oscuro para $A_0=10$ nm y verde para $A_0=20$ nm).

Es preciso contar con una representación que no cambie de una situación experimental a otra y que permita identificar los procesos de disipación de energía de forma unívoca, es decir, es necesario encontrar una expresión de la energía disipada que únicamente dependa de la amplitud normalizada.

Para tratar de encontrar dicha expresión, se hará uso de algunas ecuaciones descritas en el capítulo dos, desarrollándolas para el caso de una fuerza con histéresis en la componente de largo alcance ya que otras componentes impiden desarrollar un procedimiento completamente analítico. Los resultados encontrados serán extrapolados a los otros dos procesos de disipación de energía estudiados por medio de distintas simulaciones numéricas

3.3.1 Fuerza de interacción.

Como fuerza de interacción se utilizará una fuerza de tipo van der Waals como la expuesta en la ecuación (3.8), con histéresis debido a una diferencia entre los valores de fuerza al acercar la punta a la muestra y los obtenidos al alejarla. En el capítulo anterior, en la ecuación **Error! Reference source not found.**, se describió la forma genérica de esta fuerza de la siguiente manera.

$$F_{vdW} = -\frac{HR}{6d^2} \left[\frac{(\beta+1)}{2} + \frac{(\beta-1)}{2} \frac{\dot{z}}{|\dot{z}|} \right] \quad (3.15)$$

Dicha fuerza puede ser descrita también a partir de sus componentes conservativas y no conservativas.

$$F_{\text{int}}(z, t) = F_c(z) + F_{nc}(z, t) = F_c(z) - \Gamma(z) \frac{dz}{dt} \quad (3.16)$$

O en función de su comportamiento a lo largo de un ciclo de oscilación.

$$F_{vdW}^i = -\frac{\alpha_i}{d^2} = -\frac{HR}{6d^2} \quad F_{vdW}^v = -\frac{\alpha_v}{d^2} = -\beta \frac{HR}{6d^2} \quad (3.17)$$

Donde los superíndices i y v denotan la ida y la vuelta de la oscilación, es decir, la parte del ciclo en que la punta se acerca a la muestra y en la que se separan (velocidad de la oscilación negativa y positiva respectivamente), y β es el coeficiente que caracteriza la magnitud de la histéresis.

3.3.2 Expresiones de la energía disipada.

La energía disipada durante un ciclo puede calcularse por medio de la integral de la fuerza a lo largo de un ciclo de oscilación (ecuación (3.7)). En dicha integral, únicamente la componente no conservativa genera un trabajo neto, por lo que conociendo dicha componente de la fuerza de interacción, es posible obtener una expresión para la energía disipada.

$$E_{dis} = \oint F_{nc} dz = 2 \int_{d_1}^{d_2} F_{nc} dz = \frac{(\beta-1)HR}{6} \left(\frac{1}{d_1} - \frac{1}{d_2} \right) = \frac{(\beta-1)HRA_0A_n}{3L} \quad (3.18)$$

Los límites de la integral son las distancias de separación mínima y máxima a lo largo del ciclo de oscilación ($d_1=z_c+z_0-A$, $d_2=z_c+z_0+A$). Esta ecuación no depende solo de A_n , sino que el término L contiene, además de la amplitud, las otras variables de la ecuación, que son la distancia de equilibrio y la deflexión media.

$$L = d_1 \cdot d_2 = (z_c + z_0)^2 - A_n^2 A_0^2 \quad (3.19)$$

Al comparar la ecuación (3.18) con la ecuación (3.10) se obtiene que

$$\Delta\alpha = (\alpha_v - \alpha_i) = (\beta - 1) \frac{HR}{6} \quad (3.20)$$

Por otro lado, la energía disipada puede obtenerse sin conocer la componente no conservativa de la fuerza ya que esta se puede extraer de la ecuación de movimiento en función del resto de fuerzas del sistema. La expresión genérica obtenida no es otra que la ecuación de la energía vista en el capítulo anterior y en la ecuación (3.6).

La ecuación del *virial* descrita en (2.63) permite substituir la fase en la ecuación (3.6) por su relación con la fuerza media de la oscilación y el *virial* de la fuerza.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2}{Q} \left[-A_n^2 + A_n \sqrt{1 - \left\{ \frac{2Q}{k A_n A_0^2} \left[\frac{\langle F_{ts} \rangle^2}{k} - \langle F_{ts} \cdot z \rangle \right] \right\}^2} \right] \quad (3.21)$$

Las ecuaciones (3.18) y (3.21) son dos ecuaciones complementarias para la obtención de la energía disipada.

3.3.3 Fuerza media y *virial* de la fuerza.

Los valores de la fuerza media y el *virial* para una fuerza como la descrita en la ecuación (3.7) pueden calcularse de la siguiente manera.

$$\langle F_{ts} \rangle = \frac{1}{T} \oint F_{ts} \partial t = \frac{1}{T} \oint -\alpha \frac{\partial t}{d^2} = \frac{-(\alpha_i + \alpha_v)(z_c + z_0)}{2[(z_c + z_0)^2 - A_n^2 A_0^2]^{3/2}} = \frac{-HR(\beta + 1)(z_c + z_0)}{12L^{3/2}} \quad (3.22)$$

$$\langle F_{ts} \cdot z \rangle = \frac{1}{T} \oint F_{ts} z \partial t = \frac{-1}{T} \oint \frac{\alpha}{d^2} d \partial t - z_c \langle F_{ts} \rangle = \frac{HR(\beta + 1)(A_n^2 A_0^2 - z_0 z_c - z_0^2)}{12L^{3/2}} \quad (3.23)$$

Comparar las dos expresiones lleva a establecer una relación entre la fuerza media y el *virial* de la fuerza.

$$\langle F_{ts} \cdot z \rangle = - \left(\frac{A_n^2 A_0^2}{z_c + z_0} - z_0 \right) \langle F_{ts} \rangle \quad (3.24)$$

Esta relación, si bien no es general, es mucho más precisa que la utilizada normalmente para relacionar ambas magnitudes [43] y que procede de considerar que la fuerza solamente toma valores de importancia en torno al punto de máxima proximidad entre punta y muestra y que la deflexión (z_0) es despreciable frente a la amplitud.

$$\langle F_{ts} \cdot z \rangle = \langle F_{ts} \cdot (z_0 + A \cos(\omega t - \phi)) \rangle \approx -A \langle F_{ts} \rangle \quad (3.25)$$

La relación entre el *virial* y la fuerza media permite poner el término de la ecuación (3.21), en función, únicamente, de la fuerza media.

$$\frac{\langle F_{ts} \rangle^2}{k} - \langle F_{ts} \cdot z \rangle = z_0 \langle F_{ts} \rangle + \frac{A_n^2 A_0^2}{z_c + z_0} \langle F_{ts} \rangle - z_0 \langle F_{ts} \rangle = \frac{A_n^2 A_0^2}{z_c + z_0} \langle F_{ts} \rangle \quad (3.26)$$

3.3.4 Energía disipada en función de la deflexión.

Combinando (3.26) y (3.21) se demuestra que la energía disipada por una fuerza de largo alcance de este tipo dependerá únicamente, para un mismo experimento, de la amplitud, la posición de equilibrio y la fuerza media.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2 A_n}{Q} \left[-A_n + \sqrt{1 - \left\{ \frac{2Q}{k} \frac{A_n}{z_c + z_0} \langle F_{ts} \rangle \right\}^2} \right] \quad (3.27)$$

El contraste obtenido en una imagen de energía disipada de este tipo, adquirida a amplitud constante y con una posición z_c conocida estará determinado por un cambio en la fuerza media. Como la fuerza media es proporcional a la deflexión media z_0 , mediante la ecuación (2.27), se puede obtener la variación de la disipación de energía a partir del cambio en la deflexión media por medio de la siguiente relación.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2 A_n}{Q} \left[-A_n + \sqrt{1 - \left\{ \frac{2Q A_n z_0}{z_c + z_0} \right\}^2} \right] \quad (3.28)$$

A partir de esta expresión y mediante la adquisición de curvas de fuerza de amplitud frente distancia y deflexión frente distancia (A y z_0 en función de z_c), se pueden construir curvas de disipación sin necesidad de conocer los valores de fase.

Esto es interesante para los microscopios de fuerza atómica que no pueden tener acceso a la fase de la oscilación ya que su unidad de control no tiene esa capacidad. En el capítulo primero se vio cómo este canal de información no era tenido en cuenta al principio del desarrollo de la microscopía de fuerza atómica. Las unidades más modernas sí cuentan con la capacidad de acceder a la fase de la oscilación, pero en muchas de las antiguas es necesario comprar un módulo auxiliar, comúnmente denominado *extender* que permite obtener la fase de la oscilación a la vez que la amplitud y la deflexión. Este es el caso de los controladores de *Veeco Nanoscope III* y anteriores, por ejemplo.

El uso de la expresión anterior permite obtener curvas de disipación en puntos concretos XY de la muestra, siempre que se esté en presencia, únicamente, de procesos de disipación debidos a la histéresis en fuerzas de largo alcance tipo van der Waals, pero no permite obtener directamente un mapa de energía disipada a partir de una imagen de deflexión, tal y como se hace con la fase, ya que, a diferencia de la ecuación (3.6), la ecuación (3.28), además de la deflexión, tiene una incógnita extra: la posición de equilibrio en ausencia de interacción z_c .

3.3.5 Ecuación general.

Utilizando el valor de la fuerza media descrito por la ecuación (3.22), la expresión (3.27) puede reescribirse en función de la fuerza específica de largo alcance utilizada.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2 A_n}{Q} \left[-A_n + \sqrt{1 - \frac{A_n^2}{L^3} \left\{ \frac{QHR(\beta+1)}{6k} \right\}^2} \right] \quad (3.29)$$

Esta expresión y la de la ecuación (3.18) forman un sistema de dos ecuaciones complementarias que comparten cuatro incógnitas: La energía disipada, la amplitud normalizada, posición de equilibrio y deflexión media. El hecho de agrupar estas dos últimas en L , permitirá resolver el sistema eliminando L al despejarlo de (3.18) y sustituirlo en (3.29).

$$E_{dis} = \frac{A_n}{S} \left[-A_n + \sqrt{1 - \frac{E_{dis}^3}{A_n} \frac{3Q^2(\beta+1)^2}{4HRk^2 A_0^3(\beta-1)^3}} \right] = \frac{A_n}{S} \left[-A_n + \sqrt{1 - \frac{E_{dis}^3}{3NA_n}} \right] \quad (3.30)$$

De esta manera queda una sola ecuación que depende solo de la energía disipada y la amplitud para unos parámetros experimentales determinados. Estos parámetros se dividen en dos grupos, los que son controlados por el operador del microscopio y describen la punta utilizada y la fuerza de excitación (k , Q , R , A_0), y los parámetros característicos del material (en este caso β y H). Un ajuste de los datos experimentales con la ecuación anterior puede permitir obtener las características del material.

Para conseguir una mayor claridad en el desarrollo de las ecuaciones, todos los parámetros se han agrupado dentro de S y N .

$$S = \frac{Q}{\pi k A_0^2} \quad (3.31)$$

$$N = \frac{4HRk^2 A_0^3 (\beta - 1)^3}{9Q^2 (\beta + 1)^2} \quad (3.32)$$

Agrupando términos en torno a las potencias de energía disipada se obtiene una ecuación de tercer orden cuya única solución real es descrita por la ecuación (3.34).

$$\frac{1}{3NA_n} E_{dis}^3 + \frac{S^2}{A_n^2} E_{dis}^2 + 2SE_{dis} + (A_n^2 - 1) = 0 \quad (3.33)$$

$$E_{dis} = \frac{N}{A_n} \left(I(A_n) + \frac{S^4 - \frac{2S}{N} A_n^3}{I(A_n)} - S^2 \right) \quad (3.34)$$

Para poder obtener una expresión más compacta se ha hecho uso del término I que depende de los parámetros experimentales y de la amplitud normalizada:

$$I(A_n) = \sqrt[3]{\frac{1}{N^2} \left[3A_n^3 S^3 N - \frac{3}{2} A_n^4 (A_n^2 - 1) - S^6 N^2 + \sqrt{\left(\frac{9}{4} A_n^8 (A_n^2 - 1)^2 - A_n^7 S^3 N (A_n^2 - 9) - 3A_n^4 S^6 N^2 \right)} \right]} \quad (3.35)$$

La expresión (3.34) permite describir la energía disipada en función de la amplitud normalizada para un sistema con histéresis en la fuerza de largo alcance. Para obtenerla no se ha hecho ninguna simplificación ni aproximación, a parte las explicadas a lo largo del capítulo dos como son el suponer que el sistema pueda ser descrito por la ecuación de movimiento de un oscilador de masa puntual o que el comportamiento de su solución sea de tipo sinusoidal ($z(t) = z_0 + A \cos(\omega t - \phi)$).

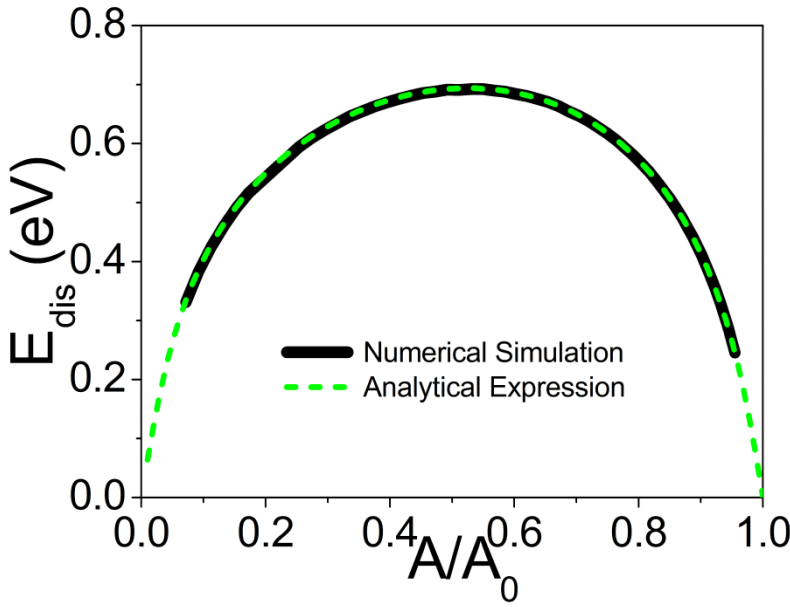


Figura 3.4. Comparación entre la solución analítica (línea negra) descrita por la ecuación (3.34) y las simulaciones numéricas (puntos verdes) para una fuerza con disipación de largo alcance. $H=6 \cdot 10^{-20}$ J, $R=10$ nm, $Q=500$, $A_0=10$ nm, $k=20$ N/m, $\beta=2$.

La figura 3.4 muestra una comparación entre los valores de disipación de energía obtenidos resolviendo la ecuación de movimiento mediante simulaciones numéricas y los obtenidos mediante la ecuación (3.34). La curva obtenida mediante simulación numérica no se ha completado por los extremos para que la comparación con la solución analítica fuera más clara.

Este resultado es importante pues permite obtener valores de energía disipada de una manera mucho más rápida que encontrando las soluciones de la ecuación de movimiento por medio de simulaciones numéricas, sin recurrir a ninguna simplificación extra, y permite describir el comportamiento de la disipación de energía a partir de los parámetros experimentales y las características de los materiales.

Conocidas las condiciones de operación del microscopio (A_0 , k , Q y R) y la constante de Hamaker del material, se pueden comparar los resultados experimentales con la expresión analítica y obtener de forma cuantitativa el valor que determina la disipación (β).

3.3.6 Ecuación simplificada.

Para poder encontrar una expresión de la energía disipada que no dependa de los parámetros externos, ahora agrupados en S y N , hay que hacer algunas aproximaciones que simplifiquen la ecuación (3.34).

Si la fuerza de excitación de la micropalanca ($F_0=kA_0/Q$) es suficientemente grande, S tomará valores despreciables frente al resto de términos de modo que el término I descrito en la ecuación (3.35) y la energía disipada pueden simplificarse de la siguiente manera:

$$I(A_n) = \sqrt[3]{\frac{1}{N^2} \left[-\frac{3}{2} A_n^4 (A_n^2 - 1) - \frac{3}{2} A_n^4 (A_n^2 - 1) \right]} = \sqrt[3]{\frac{3}{N^2} A_n^4 (1 - A_n^2)} \quad (3.36)$$

$$E_{dis} = \frac{N}{A_n} I(A_n) \quad (3.37)$$

Sustituyendo finalmente I en la ecuación anterior se encuentra una expresión que unicamente depende de los parámetros externos de forma proporcional.

$$E_{dis} = \frac{N}{A_n} \sqrt[3]{\frac{3}{N^2} A_n^4 (1 - A_n^2)} = \sqrt[3]{3NA_n (1 - A_n^2)} = C \sqrt[3]{A_n (1 - A_n^2)} \quad (3.38)$$

Al depender de esta manera de los parámetros externos, si se normaliza la energía disipada, esta será independiente de dichos parámetros y la forma de la curva de disipación será única para el proceso con disipación que hemos estado estudiando, el que presenta histéresis en la fuerza de largo alcance. En concreto utilizaremos la energía disipada máxima como factor para la normalización ya que es un valor fácilmente medible a partir de las curvas de disipación.

$$E_{dis}^* = \frac{E_{dis}}{E_{dis}^{\max}} = \frac{C \sqrt[3]{A_n (1 - A_n^2)}}{C \sqrt[3]{A_{n|E_{dis}=\max} (1 - A_{n|E_{dis}=\max}^2)}} \propto \sqrt[3]{A_n (1 - A_n^2)} \quad (3.39)$$

Esta ecuación rige la ecuación característica de los procesos de disipación de energía con histéresis en la fuerza de largo alcance ya que demuestra que las curvas de energía normalizada son independientes de las condiciones de operación del microscopio. Todas las curvas de disipación normalizada que provengan de un proceso de este tipo tendrán la misma forma descrita por la ecuación anterior.

Utilizar la energía normalizada es la representación adecuada para conseguir el objetivo de identificar los distintos procesos de disipación independientemente de los parámetros experimentales.

Este resultado sólo es válido bajo la premisa utilizada para su obtención, es decir, cuando la fuerza de excitación sea lo suficientemente grande. Para el rango de condiciones usuales de utilización del microscopio de fuerza atómica en aire ($k \in [2-100 \text{ N/m}]$, $Q \in [100-600]$, $R \in [1-40 \text{ nm}]$, $\beta \in [1-5]$, $H \in [1-20 \cdot 10^{-20} \text{ J}]$, $A_0 \in [5-100 \text{ N/m}]$), que la fuerza de excitación sea lo suficientemente grande implica que A_0 sea mayor de 30 nm.

Dentro de ese rango de validez, el error cometido al utilizar la ecuación (3.38) es menor del 10% respecto a los valores de la ecuación general (3.34). Si la amplitud libre es menor, hay muchos juegos de valores que permiten obtener la misma conclusión, pero ya no sería válida para cualquier conjunto de parámetros. De cualquier forma, la variación de la energía normalizada con los parámetros externos es muy reducida aún fuera del rango de validez de la aproximación.

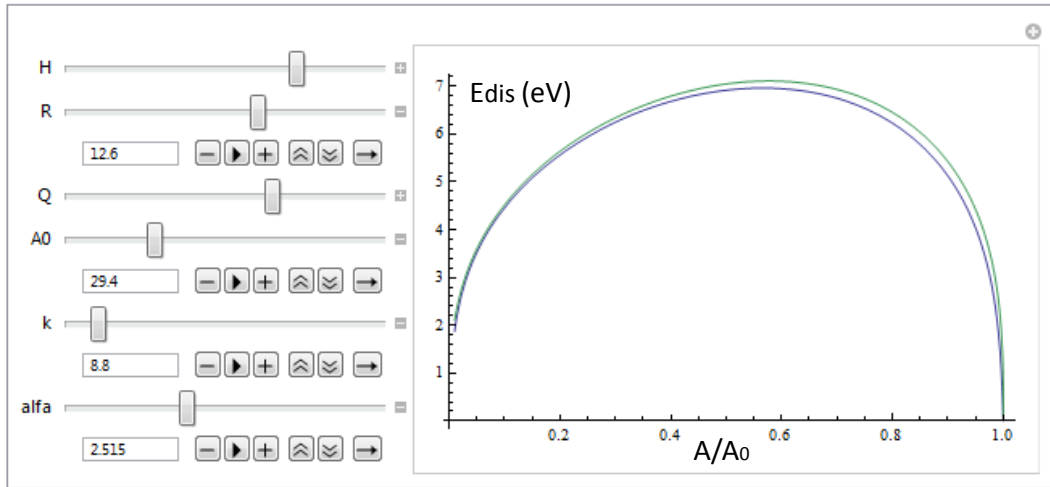


Figura 3.5. Comparación de los valores de energía disipada obtenidos al utilizar la ecuación simplificada (3.38) (curva azul) y los obtenidos mediante la expresión completa descrita por la ecuación (3.34) y que aparecen en verde. $H=7.6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$, $R=13\text{nm}$, $Q=429$, $A_0=29.4 \text{ nm}$, $k=8.8 \text{ N/m}$, $\beta=2.5$.

La figura 3.5 muestra una comparación entre la ecuación (3.34) general y la ecuación simplificada (3.38) para unos valores dentro del rango de validez de la aproximación. Los parámetros utilizados han sido escogidos para mostrar un resultado similar a otras simulaciones realizadas más adelante a lo largo del presente trabajo y muestran el comportamiento general de la ecuación simplificada.

3.3.7 Generalización.

La ecuación de la energía simplificada nos muestra que para valores de A_0 superiores a 30 nm, la energía normalizada a la energía máxima no depende de los parámetros experimentales. Cuanto mayor sea la amplitud libre utilizada en el experimento, mayor será esta independencia ya que la simplificación utilizada tendrá más validez.

Para valores de la amplitud libre por debajo de 30 nm, la ecuación simplificada (3.38) se desvía de la ecuación real (3.34) y por tanto, la energía normalizada variará con los parámetros externos.

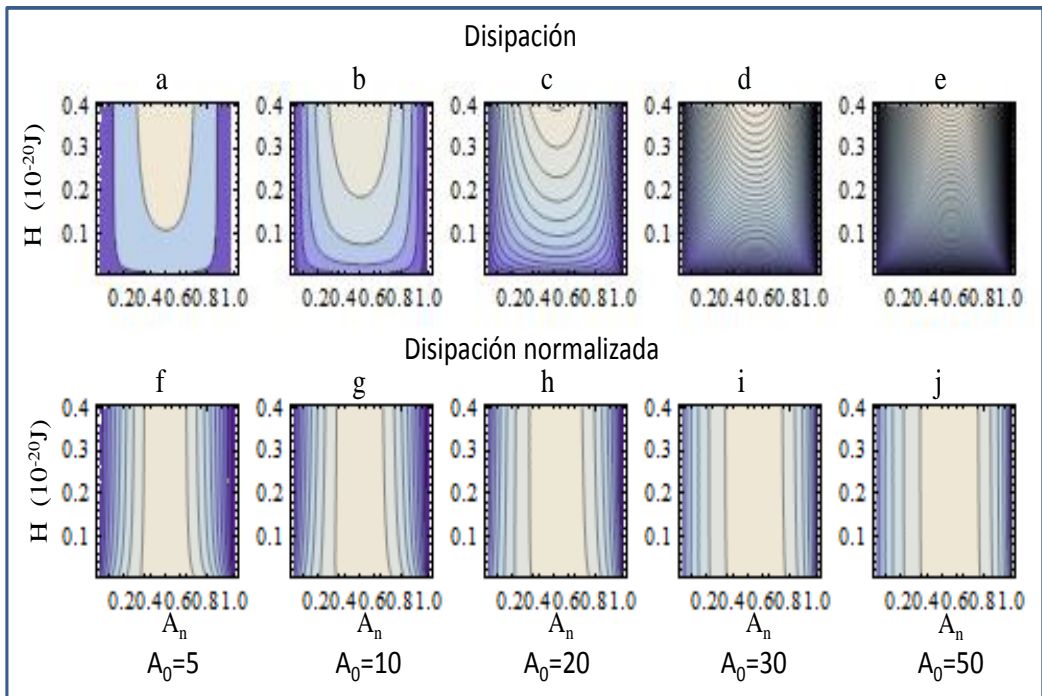


Figura 3.6. Curvas de energía disipada (primera línea de gráficas: a, b, c, d, e) y de energía normalizada (línea inferior: f, g, h, i, j) en función de la constante de Hamaker y utilizando varios valores de la amplitud libre: (a, f) 5nm, (b, g) 10nm, (c, h) 20nm, (d, i) 30nm, (e, j) 50nm. Los datos fueron obtenidos mediante el uso de la ecuación (3.34).

La figura 3.6 muestra varios mapas de energía disipada y energía normalizada en función de la constante de Hamaker del material. Cada par de mapas de energía y energía normalizada se han obtenido para un valor de amplitud libre con el objetivo de

ver el efecto de los parámetros experimentales al salirnos de la región donde la ecuación simplificada (3.39) es una buena aproximación de la ecuación general (3.34).

El presentar mapas de colores ayuda a mostrar la información agrupada y de forma que sea más fácilmente asimilable. En estos mapas, las líneas de contorno entre una región y otra unen puntos con la misma energía (líneas iso-energéticas).

Las 5 gráficas que aparecen en la primera fila, y son identificables por las letras (*a*, *b*, *c*, *d* y *e*), muestran numerosas curvas de disipación en función del valor de la constante de Hamaker del material. Cada una de las gráficas ha sido obtenida con un valor diferente de amplitud libre, desde 5 nm en la gráfica (*a*), a 50nm en la (*e*). Los mapas presentan un mayor número de contornos (estos son equidistantes y la separación es de 0.1 eV) según aumenta la amplitud libre. Este es un resultado esperable debido a que la energía disipada aumenta al hacerlo la amplitud libre.

El comportamiento de las líneas de igual energía con la variación de la constante de Hamaker es la que marca el comportamiento de las curvas de disipación. Estas son completamente dependientes de los parámetros experimentales ya que, para un valor fijo de A_n , la energía disipada cambia según aumenta la constante de Hamaker: al trazar una línea paralela al eje de ordenadas desde cualquier punto del eje de abscisas, lo que corresponde a variar la constante de Hamaker, se pasa por diversas zonas con valores de energía diferente. Cuanto mayor es el valor de la amplitud libre, mayor es este comportamiento.

Los mapas de energía de la segunda fila (nombrados por las letras *f*, *g*, *h*, *i*, *j*), son mapas de energía normalizada a la energía máxima. Si hubiéramos utilizado la expresión simplificada (3.39) en los cálculos, habríamos obtenido líneas paralelas al eje de la constante de Hamaker ya que un valor cualquiera de energía normalizada, al no depender de la constante de Hamaker, seguiría siendo el mismo aunque esta variara.

Esto es precisamente lo que sucede en las gráficas (*i*) y (*j*), donde el valor de la amplitud libre utilizado está dentro del rango de validez (30 y 50 nm respectivamente) de la ecuación simplificada (3.39) y el comportamiento de la disipación normalizada es el mismo que el obtenido utilizando dicha aproximación. Por debajo de 30 nm, el comportamiento de las curvas de disipación normalizada es bastante similar, observándose pequeñas desviaciones para valores bajos de H .

Las figuras 3.6f, 3.6g y 3.6h demuestran que aunque se trabaje con amplitudes libres por debajo del margen de confianza de la simplificación, la independencia de la forma de la curva de disipación con los parámetros experimentales se mantiene.

Al no haberse realizado ninguna suposición ni aproximación adicional en la elaboración de la expresión analítica (3.34) que no estuviera en el modelo utilizado en

este trabajo, los resultados obtenidos con ella pueden ser extendidos a las simulaciones numéricas que permiten resolver la ecuación de movimiento.

3.4 Conclusiones.

A lo largo del presente capítulo se ha desarrollado un marco teórico que explica en profundidad el uso del contraste de fase en el microscopio de fuerza atómica con modulación en amplitud para medir e identificar procesos de disipación de energía.

Se ha desarrollado una expresión general que relaciona la energía disipada con la amplitud, la fuerza media y el *virial* de la fuerza de interacción para cualquier proceso de disipación de energía.

Para el caso concreto del proceso de disipación debido a la histéresis en una fuerza de largo alcance de tipo Van der Waals la expresión analítica permite obtener los valores de energía disipada en función de la amplitud a partir de las condiciones de operación del microscopio (A_0 , k , Q y R) y de las propiedades del material (H , β).

La representación de las curvas de energía normalizada obtenidas a partir de la ecuación analítica encontrada presenta un alto grado de independencia con los parámetros experimentales de forma que las curvas de energía normalizada pueden utilizarse para identificar el proceso de disipación causado por la fuerza de largo alcance descrita.

Para el caso de valores de amplitud mayores de 30 nm, la expresión analítica encontrada puede simplificarse en gran medida mostrando un comportamiento proporcional a los parámetros experimentales. Esta dependencia de los parámetros experimentales puede ser eliminada al dividir la energía disipada en cada punto por un valor cualquiera de la energía disipada. Este resultado explica la independencia de las curvas de energía disipada normalizada con los parámetros experimentales.

Capítulo 4: Identificación experimental de procesos de disipación de energía

En el presente capítulo se desarrolla un método de identificación de los procesos de disipación de energía presentes en un experimento de AFM mediante el estudio de las curvas de disipación asociadas a cada proceso. La validez del método de identificación es comprobada en diversos sistemas experimentales tales como el silicio y el poliestireno. El acuerdo cuantitativo entre las simulaciones numéricas y los resultados experimentales apoyan el uso de estudios combinados teórico-experimentales mediante AFM para obtener un conocimiento más profundo de los mecanismos microscópicos involucrados en la disipación de energía.

4.1 Introducción.

En el capítulo anterior se desarrolló una expresión analítica que mostraba la independencia respecto de los parámetros experimentales de las curvas de energía al ser normalizada cuando era representada en función de la amplitud. En el presente capítulo se verá como este hecho permite establecer las diferencias en la forma de las curvas de energía disipada debida a cada proceso sin que las condiciones experimentales puedan influir y modificar los resultados de forma apreciable.

De forma gráfica, puede observarse que representar la energía disipada en función de las otras variables disponibles en un experimento de AFM (fase o movimiento del piezo) no permite obtener curvas independientes de las condiciones experimentales y no serían de utilidad a la hora de identificar procesos de disipación de energía.

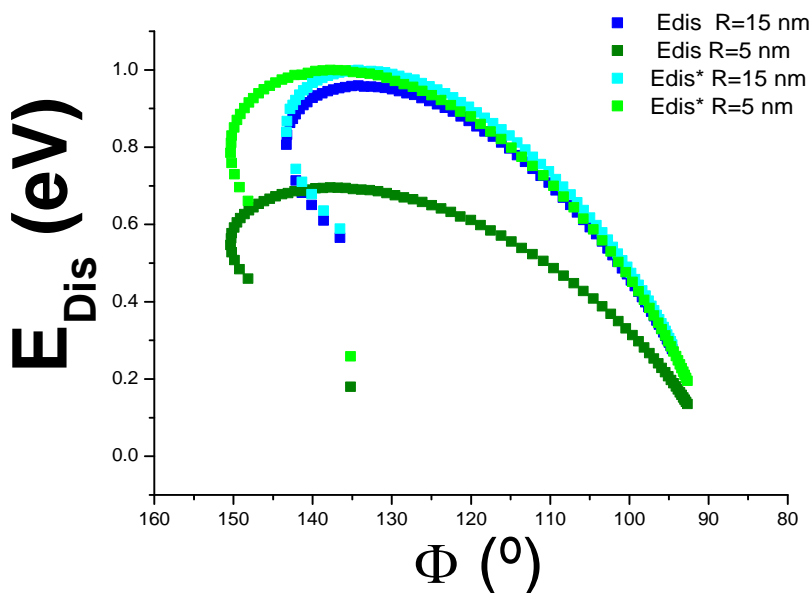


Figura 4.1. Energía disipada (E_{dis}) y energía normalizada (E_{dis}^*) utilizando puntas de radio distinto. Las curvas de energía disipada para distintos radios no coinciden, demostrando que, en esta representación, la energía normalizada si sería dependiente de los parámetros experimentales.

Como puede apreciarse en la figura 4.1, donde se ha representado la disipación en función de la fase para dos valores del radio de la punta, la fase no es adecuada ya que en esta representación, la curva de energía normalizada cambia al modificarse las condiciones de observación.

Por tanto, para obtener una representación de la disipación independiente de las condiciones experimentales es necesario utilizar las curvas de energía normalizada en función de A_n . El siguiente paso a realizar para desarrollar un método que permita identificar los distintos procesos de disipación de energía es comprobar si los tres procesos de disipación descritos en el capítulo dos muestran el mismo comportamiento que el debido a la histéresis en la fuerza de largo alcance, y si es posible obtener una curva de disipación característica para cada proceso.

Dado que la expresión analítica encontrada en el capítulo anterior (3.34) únicamente cubre el proceso de histéresis en las fuerzas de largo alcance, las curvas de energía normalizada para los otros dos procesos de disipación se obtendrán mediante la resolución numérica de la ecuación de movimiento a través de un algoritmo de tipo Runge-Kutta de cuarto orden.

4.2 Curvas de energía normalizada.

4.2.1 Fuerza de largo alcance.

En el capítulo anterior, se encontró una expresión analítica que describía el proceso de disipación debido a la histéresis en la fuerza de largo alcance. Para estudiar este proceso de disipación se puede hacer uso tanto de la expresión analítica encontrada, como de las simulaciones numéricas ya que ambas dan el mismo resultado, tal y como se mostraba en la figura 3.4.

En primer lugar se utilizará la expresión analítica para evaluar el comportamiento de las curvas de energía y energía normalizada en función de la amplitud libre, la constante de fuerza, el factor de calidad Q y el parámetro de disipación de este tipo de fuerza β .

La figura 4.2 muestra varios mapas de energía disipada y energía normalizada en función de la constante de fuerza de la micropalanca y de la amplitud libre obtenidos mediante la ecuación (3.34). En el eje horizontal de cada mapa se representa la amplitud normalizada y en el vertical el parámetro experimental que se quiere estudiar. Los mapas de la primera fila corresponden a mapas de disipación sometidos a la variación de la amplitud libre. La segunda fila muestra mapas semejantes pero para el caso en que el parámetro que varía es la constante de fuerza.

La figura también puede separarse por columnas. La primera muestra los mapas de energía disipada, mientras que la segunda presenta mapas de energía normalizada obtenida al dividir la disipación entre el valor máximo para cada línea horizontal.

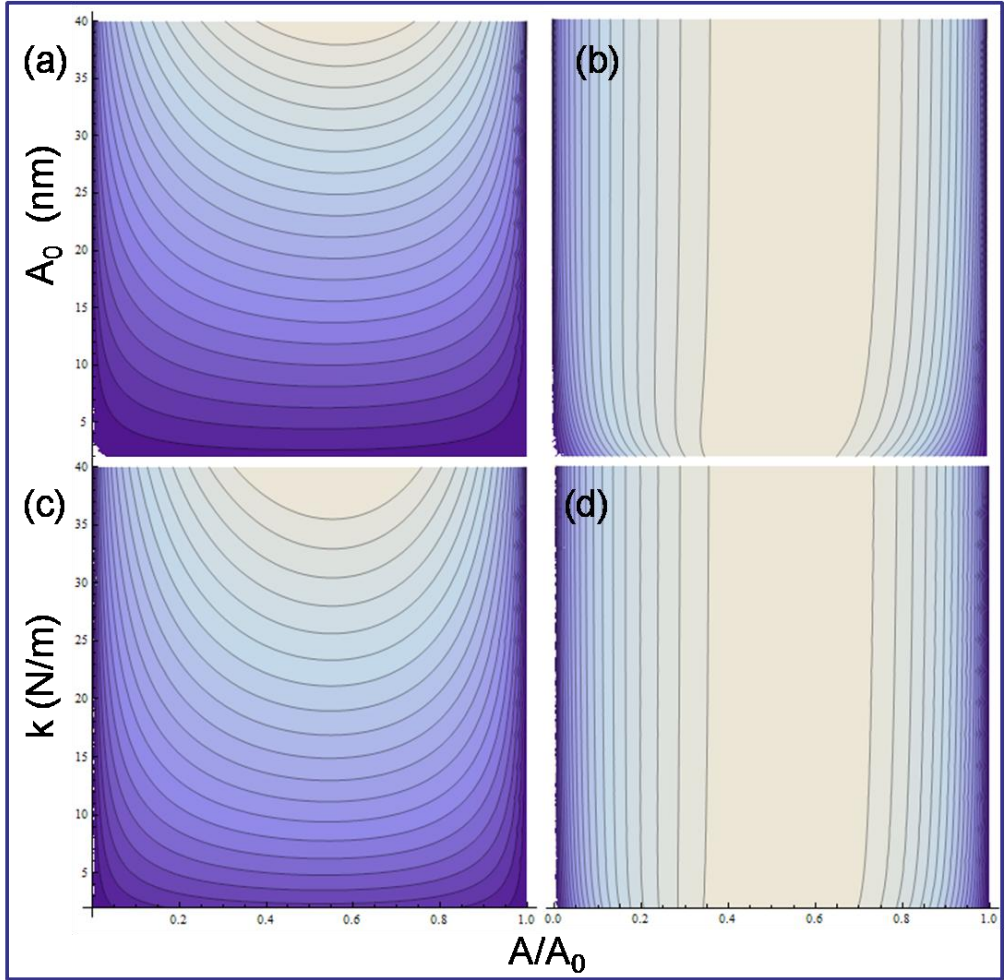


Figura 4.2. Curvas dinámicas de energía disipada en función de la amplitud libre y la constante de fuerza. Las líneas de contorno unen los puntos con la misma energía disipada (líneas isoenergéticas): (a) disipación y (b) disipación normalizada para varios valores de la amplitud libre manteniendo el resto de parámetros a su valor de referencia. (c) Energía disipada y (d) energía disipada normalizada para diferentes constantes de fuerza manteniendo el resto de parámetros a su valor de referencia. En estas simulaciones se ha utilizado un conjunto básico para todos los parámetros involucrados en la ecuación (3.34) con los siguientes valores de referencia: ($k=2\text{N/m}$, $Q=150$, $R=10\text{nm}$, $H=6.7 \cdot 10^{-20}\text{J}$, $\beta=2.5$, $A_0=5\text{nm}$). La escala de colores muestra de color más claro los valores más altos de energía.

La figura 4.2a muestra que la energía disipada aumenta con la amplitud libre. Sin embargo, las curvas de disipación de energía normalizada no dependen de los valores de la amplitud libre tal y como se aprecia en la figura 4.2b. La figura 4.2c muestra que la disipación aumenta con la constante de fuerza ya que la energía

almacenada en la micropalanca es proporcional a la constante de fuerza [45]. De nuevo, al normalizar la energía, las líneas de contorno que aparecen en la figura 4.2d se mantienen paralelas al eje de ordenadas, indicando la independencia de las curvas de disipación con la constante de fuerza.

Puede apreciarse que para valores de A_0 menores de 10 nm, las curvas divergen un poco de la línea recta, dando lugar a una pequeña variación en la forma de la curva. Esto es debido a que esos valores de amplitud están muy por debajo del límite válido (30nm) de aplicación de la ecuación simplificada (3.39) que garantizaba la completa independencia de los parámetros experimentales.

Esto indica que al utilizar valores de amplitud libre alejados del rango de validez dado a la aproximación, la energía disipada normalizada no es estrictamente independiente de los parámetros experimentales.

La sensibilidad de las curvas a los otros parámetros es aún menos apreciable, como queda de manifiesto en la figura 4.2d. Aún utilizando un valor de amplitud libre extremo (5nm), muy alejado del límite de validez de la aproximación, la energía normalizada varía muy poco con la constante de fuerza.

Del mismo modo, la figura 4.3 muestra la variación de la energía disipada y la energía disipada normalizada en función de los cambios en los valores del factor de calidad Q y el parámetro β que caracteriza la histéresis de la fuerza.

El aumento del factor de calidad hace disminuir la energía disipada para cualquier valor de *setpoint* (figura 4.3a). En la figura 4.3c se puede observar como la energía disipada aumenta al aumentar la histéresis de la fuerza involucrada. Esto es debido a que se incrementa la diferencia entre las dos ramas de la fuerza, aumentando el trabajo realizado por esta a lo largo del ciclo y que puede verse como el área inscrita entre ambas ramas.

Al normalizar la disipación, se obtienen sendos mapas que presentan líneas de contorno prácticamente verticales indicando la independencia de las curvas de disipación dinámica con Q y β .

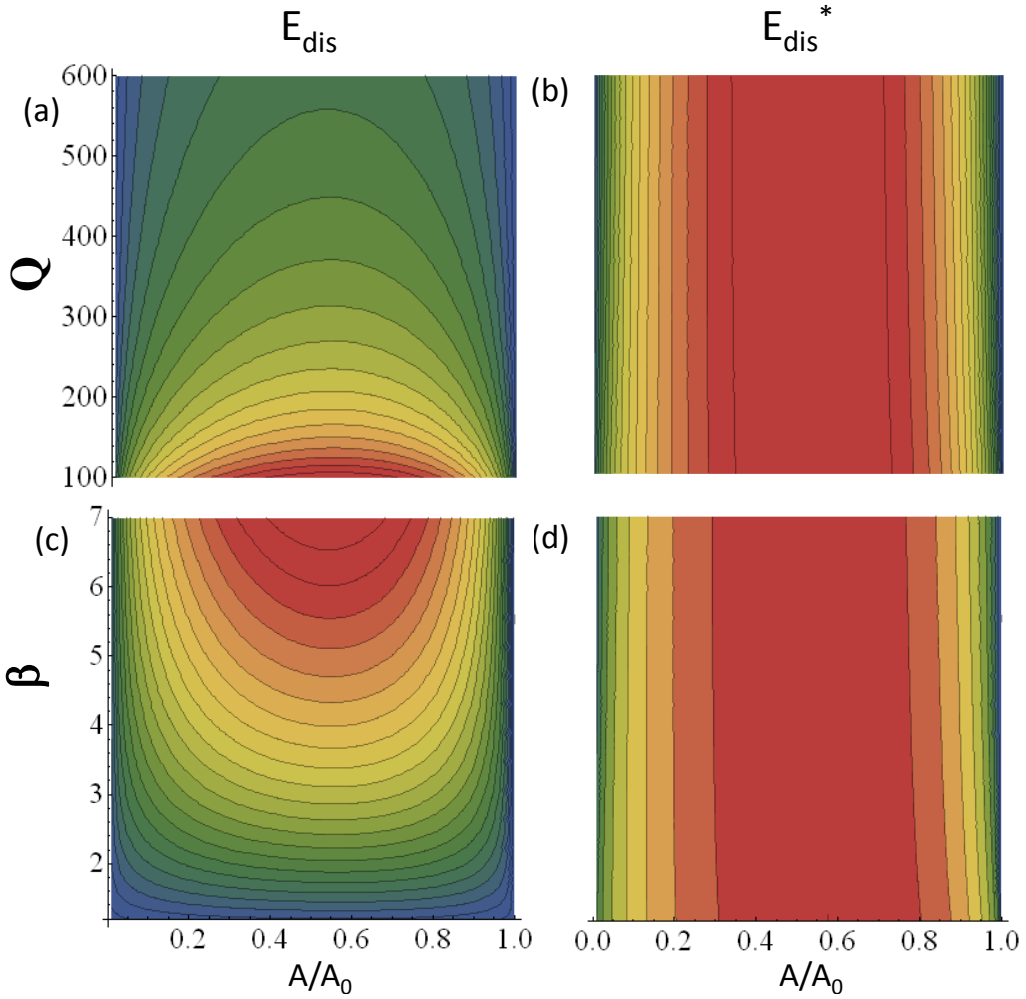


Figura 4.3. Curvas dinámicas de (a) disipación y (b) disipación normalizada para varios valores del factor de calidad. (c) Disipación y (d) energía disipada normalizada a medida que varía el parámetro que caracteriza la histéresis de la fuerza de largo alcance y por ende la disipación. El conjunto de parámetros utilizados fue el mismo que el de la figura 4.2. E_{dis}^* indica la energía normalizada a su valor máximo. El rojo indica el valor de máxima disipación.

Por último se analizará el efecto de la variación del radio de la punta, que es el único parámetro del microscopio que interviene directamente en el tipo de fuerza empleada. Para su estudio se hará uso de simulaciones numéricas de forma que sirva de puente comparativo con los dos tipos de fuerza restantes donde no es posible hacer uso de las ecuaciones analíticas.

Las diferentes simulaciones numéricas que se han realizado en el presente capítulo presentan diferentes valores en varios de los parámetros que caracterizan la interacción entre la punta y la muestra, de forma que puedan simularse distintas interacciones con diferentes materiales y condiciones de observación.

La Tabla 4.1 agrupa varias de las configuraciones utilizadas. El set 1 simula la interacción entre una punta de óxido de silicio de baja constante de fuerza y una muestra de silicio. Los set 2 y 3 caracterizan materiales viscoelásticos con un valor bajo del módulo de Young efectivo (E_{ef}) y una alta viscosidad η . γ_i es la energía superficial cuando la punta se aproxima a la muestra y $\Delta\gamma$ la variación de energía superficial al acercar y al separar la micropalanca. β caracteriza la histéresis en la fuerza de largo alcance y por tanto la disipación. Cuando es igual a 1, las curvas de aproximación y alejamiento son iguales y no se disipa energía por este mecanismo.

	K	Q	ω_0	E_{ef}	R	H	γ_i	$\Delta\gamma$	η	β
	N/m		kHz	GPa	nm	$10^{-20}J$	mJ/m ²	mJ/m ²	Pas	
set 1	2	150	59	150	10	6.7	33	33	0	2.5
Set 2	40	500	300	0.5	10	4.1	20	0	800	1
Set 3	6.4	325	106	0.42	10	4.1	20	0	400	1

Tabla 4.1. Configuraciones de parámetros básicas. A lo largo del presente capítulo se utilizarán estas configuraciones como base para varias de las simulaciones realizadas. Normalmente se realizarán una serie de simulaciones con la misma configuración básica y variando uno o varios de los parámetros, siendo estos cambios indicados de forma apropiada.

La figura 4.4 muestra distintas curvas de disipación obtenidas mediante simulaciones numéricas a partir de la configuración básica definida en el set 1. En la primera columna se obtienen curvas variando el radio de la punta ($R= 5, 10$ y 15 nm), manteniendo la amplitud libre igual a 6 nanómetros. En la segunda columna se mantiene un radio de 10 nanómetros y se varía la amplitud libre ($A_0=3, 6$ y 10 nm).

En ambas columnas primero se exponen las curvas de disipación frente a la amplitud normalizada, pasando a mostrar las curvas de disipación normalizadas al valor

máximo de energía disipada y por último se muestra la derivada de estas últimas curvas respecto a la amplitud normalizada.

La figura 4.4c muestra la energía normalizada para los diferentes radios utilizados y, como se esperaba, las tres curvas han colapsado en una que es la que se denomina curva patrón y que caracteriza este proceso de disipación. En ellas, como en las mostradas en las figuras 3.7, 3.8 y 3.9, se puede observar que la energía disipada alcanza un máximo en torno a un valor de la amplitud normalizada de 0.55. Este máximo hace que para obtener el mayor contraste de fase en un experimento cuya fuente de disipación sea la histéresis en la fuerza de largo alcance y, sea recomendable tomar las imágenes a un *setpoint* cercano a 0.5.

Se ha añadido a la figura 4.4 algunas curvas de disipación para diferentes amplitudes libres como medio de comparación con los resultados de la figura 4.2a y 4.2b. En este caso aparecen sólo tres de las curvas allí representadas, pero se han escogido con valores de amplitud libre bajos que eran los que producían mayores discrepancias. En esta representación se observa mejor cómo las tres curvas vuelven a coincidir en una única curva cuando representamos la energía normalizada, y que las pequeñas diferencias de las curvas de amplitudes más bajas no modifican prácticamente la forma de la curva.

La curva de radio 10 nm y la de amplitud de 6 nm son la misma curva ya que los parámetros básicos utilizados para estas simulaciones, que fueron escogidos para simular un experimento en condiciones normales sobre una muestra de silicio, fueron los del set 1 pero sin histéresis en la fuerza de adhesión.

Mediante esta representación, aunque más simple ya que permite incorporar menos datos a la vez, se puede obtener una forma de identificar el proceso de disipación de energía que evita, como se verá más tarde, que curvas de disipación normalizada procedentes de fuentes de disipación completamente distintas puedan ser a simple vista parecidas. Esto se consigue mediante el cálculo de la derivada de la energía normalizada (figuras 4.4e y 4.4f).

Esta derivada es independiente de cualquier parámetro experimental y se caracteriza por tener una región intermedia donde cambia muy lentamente, flanqueada por rápidos aumentos (de diferente signo) en los extremos del rango de la amplitud normalizada. Esta es la señal de identidad de este proceso de disipación de energía. Se podría decir que es su huella digital ya que lo caracteriza de forma inequívoca y permite su identificación.

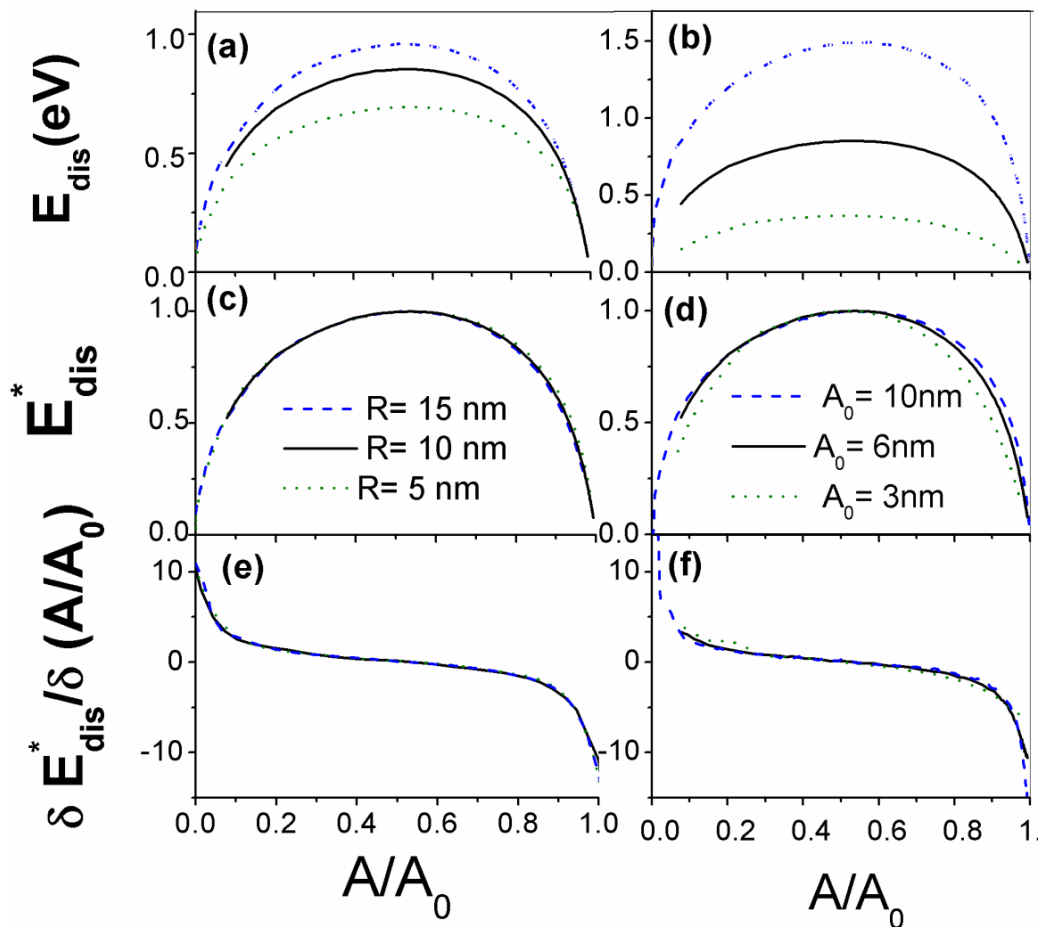


Figura 4.4. Curvas dinámicas de energía disipada, energía normalizada y de la derivada de la energía normalizada para varios valores del radio de la punta y la amplitud libre obtenidas mediante simulación numérica.

4.2.2 Fuerza de adhesión.

En caso de estar ante fuerzas de adhesión, la forma de las curvas de disipación es bien distinta. El empleo de simulaciones numéricas permite evaluar el comportamiento de estas curvas frente a variaciones en alguno de los parámetros experimentales.

En la figura 4.5, se muestran diversas curvas de disipación para distintos radios de la punta y amplitudes libres. Al ser un mecanismo que disipa energía debido a la adhesión, según el modelo empleado, solo aparecerá cuando la punta entre en contacto con la muestra por lo que a amplitudes de oscilación cercanas a la amplitud libre no

estará presente. Cuando, estando en contacto, la amplitud de oscilación disminuye hasta hacerse casi cero, el microscopio no es capaz de resolver la oscilación de manera apropiada por lo que los valores de amplitud cercanos a cero no son tenidos en cuenta.

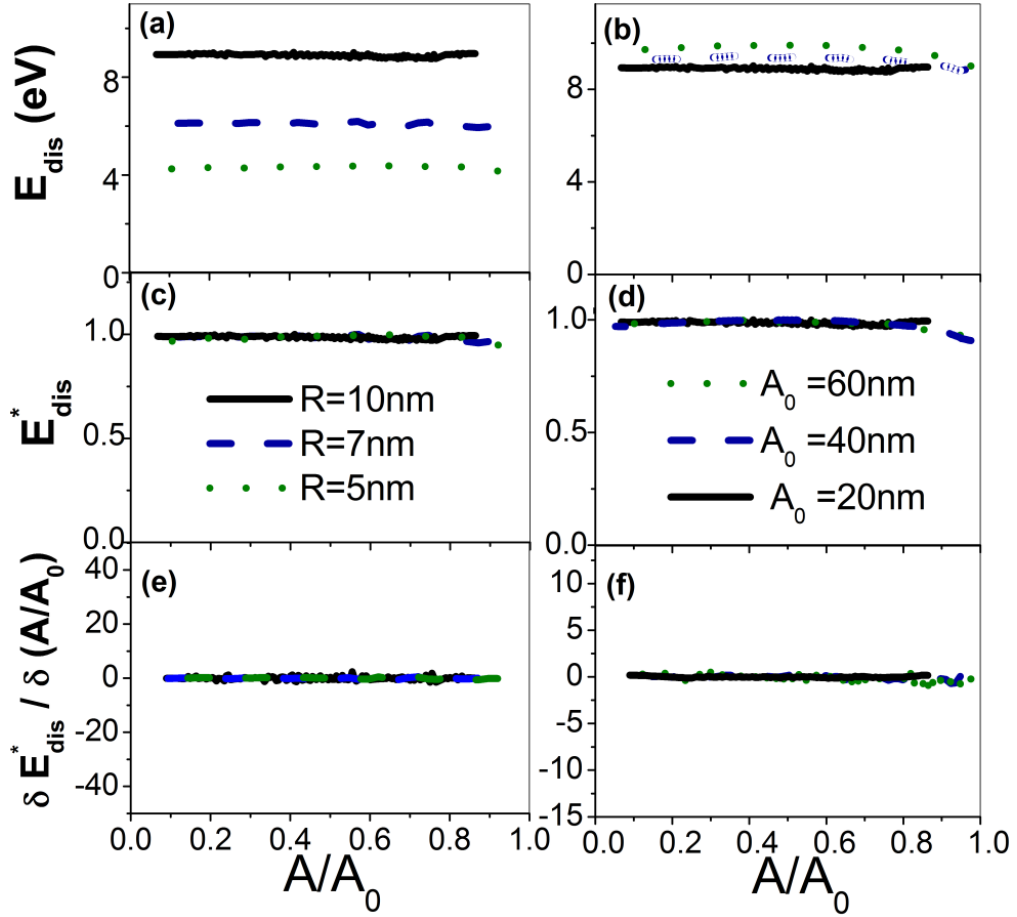


Figura 4.5. Curvas de disipación para varios radios de la punta y amplitudes libre. La configuración de parámetros utilizada fue la del set 1, pero sin disipación de largo alcance.

La estructura de la figura 4.5 es la misma que la de la figura 4.4. Se exponen las curvas de energía, energía normalizada y derivada de la energía frente a la amplitud normalizada. En este caso la primera columna muestra curvas donde se mantiene la amplitud constante de 10 nm y se varia el radio ($R= 5, 7, 10$ nm) y la segunda, curvas donde se mantiene constante un radio de 10 nm y se cambia la amplitud libre ($A_0=20, 40, 60$ nm).

Los valores de energía disipada, a una amplitud dada, aumentan al hacerlo el radio de la punta (figura 4.5a) ya que la histéresis en la adhesión descrita por la ecuación (3.12) depende linealmente de este. Aumentar la amplitud libre de 20 a 60 nm produce solo un pequeño aumento de la energía disipada (figura 4.5b) ya que en materiales duros como el utilizado en la simulación, la deformación del material δ apenas varía con la amplitud. En materiales más blandos el aumento de disipación se incrementa más al variar A_0 ya que al disminuir el módulo de elasticidad, la deformación aumenta.

Al representar la energía disipada normalizada, tal y como se hiciera en el proceso de disipación anterior, las curvas se solapan mostrando la forma patrón para este tipo de fuente de disipación (figuras 4.5c y d). Al derivar la energía normalizada respecto a la amplitud normalizada se obtiene, sin sorpresa, una curva plana, prácticamente constante a lo largo del eje de amplitudes.

La dependencia de las curvas de disipación dinámicas con el resto de parámetros experimentales muestra un patrón idéntico al mostrado en la figura 4.5, indicándonos que la forma de la curva de disipación normalizada y la de su derivada no dependen de los parámetros experimentales y son características de este proceso de disipación.

4.2.3 Fuerza viscoelástica.

La respuesta viscoelástica de la muestra viene descrita por la ecuación (3.13). Esta fuerza depende tanto de la deformación del material como de la velocidad de deformación haciendo que el comportamiento general de un proceso de disipación que tenga como fuente una fuerza viscoelástica, sea más complejo que los estudiados hasta ahora.

Debido a esta dependencia simultánea con la deformación y su velocidad, se han encontrado dos tipos de comportamiento distinto en las curvas de energía disipada frente a la amplitud. No obstante, los dos comportamientos son diferentes a las de los otros procesos estudiados y presentan características que permiten identificar la fuente viscoelástica de un proceso de disipación: la existencia de puntos de inflexión en la curva de disipación frente a la amplitud, y de máximos y mínimos en la derivada (figuras 4.6, 4.9 y 4.10).

En función de los parámetros experimentales, las curvas de disipación pueden presentar, principalmente, una u otra forma de comportamiento y que catalogaremos como curvas de tipo I o tipo II. La variación de algunos parámetros experimentales como la amplitud libre y el radio de la punta hace que la curva de energía disipada pase de ser de tipo I a tipo II o viceversa a partir de unos valores críticos, mientras que para valores intermedios se encuentran curvas de disipación que muestran la paulatina evolución de una curva patrón a la otra.

La variación del resto de parámetros mantiene la forma de la curva una vez sea esta de tipo I o II y esta robustez general al cambio de los parámetros experimentales permite obtener al normalizar la disipación, una curva patrón, ya sea de tipo I o II, independientemente de las condiciones experimentales.

Las curvas de tipo I se obtienen al utilizar valores de amplitud libre muy próximas a la magnitud del radio de la punta y están caracterizadas por valores bajos de disipación y un comportamiento frente a la amplitud normalizada que presenta un incremento de la disipación según va disminuyendo la amplitud hasta alcanzar un máximo para valores intermedios y disminuir de nuevo para valores menores de amplitud. El escaso valor de la disipación en ambos extremos del rango de la amplitud se debe a que la deformación δ allí es pequeña.

Como muestra de este comportamiento, la figura 4.6a presenta curvas de disipación para diversos valores de viscosidad η .

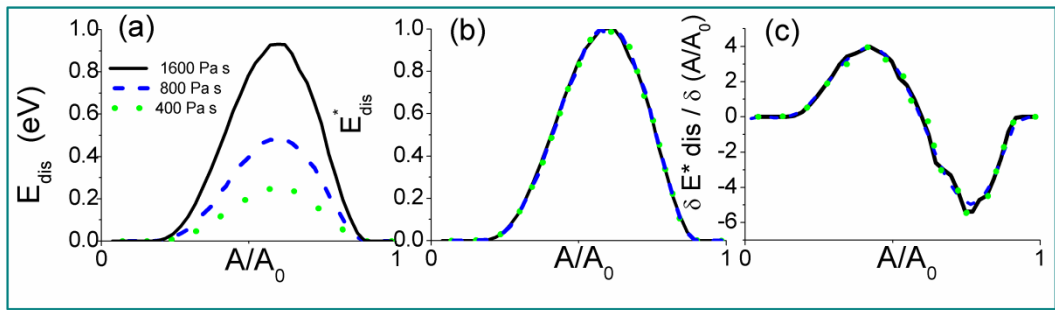


Figura 4.6. Curvas de disipación dinámica para una fuerza viscoelástica, utilizando diferentes valores de viscosidad (400, 800, 1600 Pas): (a) disipación, (b) disipación normalizada y (c) derivada de la disipación normalizada en función de la amplitud. La configuración de parámetros utilizada fue la del set 3 con $A_0=20$ nm.

Al utilizar los valores de energía normalizada, todas las curvas convergen perfectamente a pesar de que cuando se representaba la energía disipada, las curvas aparentaban tener perfiles diferentes.

La curva patrón de energía normalizada frente a amplitud normalizada recuerda a la del proceso de disipación debido a la histéresis en las fuerzas de largo alcance ya que presenta un máximo aproximadamente en el punto medio del eje de amplitudes y decaimientos a ambos lados. Sin embargo, la derivada de la energía normalizada permite estar seguros del proceso causante de la disipación de energía ya que su forma es totalmente distinta a la de los asociados a fuerzas de largo alcance.

La dependencia simultánea de la energía disipada con la profundidad de penetración y con la variación de esta en el tiempo, otorga a la curva de la derivada de la energía disipada su forma característica con la presencia de un máximo y un mínimo absolutos.

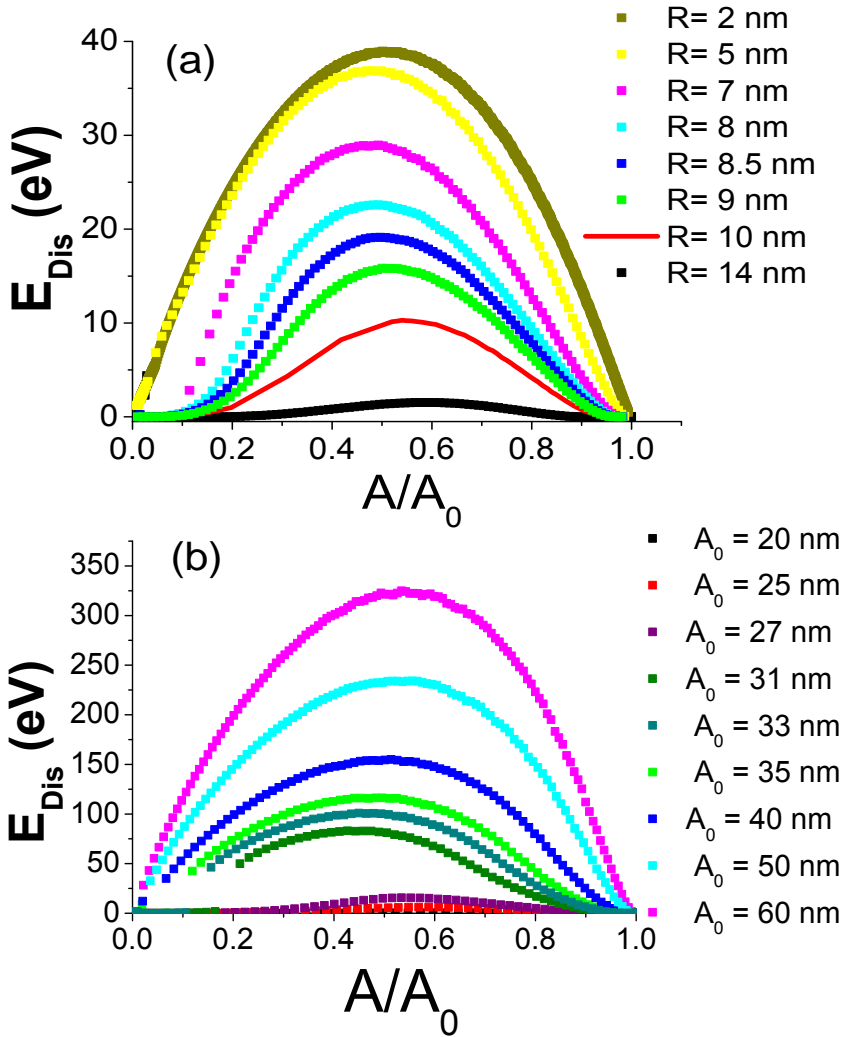


Figura 4.7. Curvas de disipación para distintos valores del radio de la punta (a) y de la amplitud libre (b). Los parámetros utilizados en las simulaciones fueron los del set 2 con una amplitud libre de 10 nm (a) y el set 3 con una viscosidad de 800 Pa s (b).

Cuando el valor de la amplitud libre y el radio de la punta van distanciándose, se puede observar una evolución de estas curvas de disipación hacia otro tipo de curva

patrón (de tipo II), caracterizado por el desplazamiento de los puntos de inflexión a los extremos del rango de amplitudes, el aumento de la disipación y la casi desaparición del máximo que presentaba la curva de la derivada de la energía normalizada. Este efecto es estudiado a continuación.

En la figura 4.7 se muestra la energía disipada para dos situaciones distintas. En una (4.7a), se han mantenido los valores base del set 2 mientras se variaba el radio de la punta mientras que en la gráfica 4.7b se ha utilizado el set 3, manteniendo fijo el radio de 10 nm y variando la amplitud libre.

En concreto, en la figura 4.7a puede observarse cómo al disminuir el radio de la punta, la disipación aumenta considerablemente y la forma de la curva se va haciendo más ancha, llenando poco a poco todo el rango de amplitudes. Mientras tanto el cambio de curvatura va disminuyendo y desplazando los puntos de inflexión a los extremos del eje de amplitudes. Al aumentar la amplitud libre en las simulaciones mostradas en la figura 4.7b, se produce el mismo resultado.

El desplazamiento de los puntos de inflexión y la mayor energía disipada observada se debe al aumento de la deformación del material y de la velocidad de deformación conforme aumenta la amplitud libre y disminuye el radio, incluso para valores bajos de la amplitud o cercanos a la amplitud libre.

Que aumente la disipación con la amplitud libre es comprensible debido al aumento de la fuerza de excitación y al incremento de la velocidad de la punta, lo que engendrará mayor deformación y a un ritmo más rápido.

Que disminuya al aumentar el radio puede ser menos intuitivo. En la figura 4.8a, se ha representado la fuerza viscoelástica para tres de los casos de la figura 4.7a. Al aumentar el radio, disminuyen tanto la fuerza como la deformación máxima alcanzada, por lo que el área que encierran las curvas de fuerza es menor y con ello la energía disipada.

Al aumentar el radio aumenta la deformación a igualdad de fuerza ejercida, pero la velocidad de deformación disminuye haciendo que finalmente la deformación máxima alcanzada en el ciclo sea menor.

En la figura 4.8b se muestra la variación de la amplitud y la fase en función de la distancia obtenidas en las simulaciones de la figura 4.7a. En ellas queda patente que uno de los principales efectos de la viscoelasticidad es el hacer menos abrupta la transición entre el régimen atractivo y el repulsivo así como aumentar el rango de distancias en el que el régimen atractivo es posible.

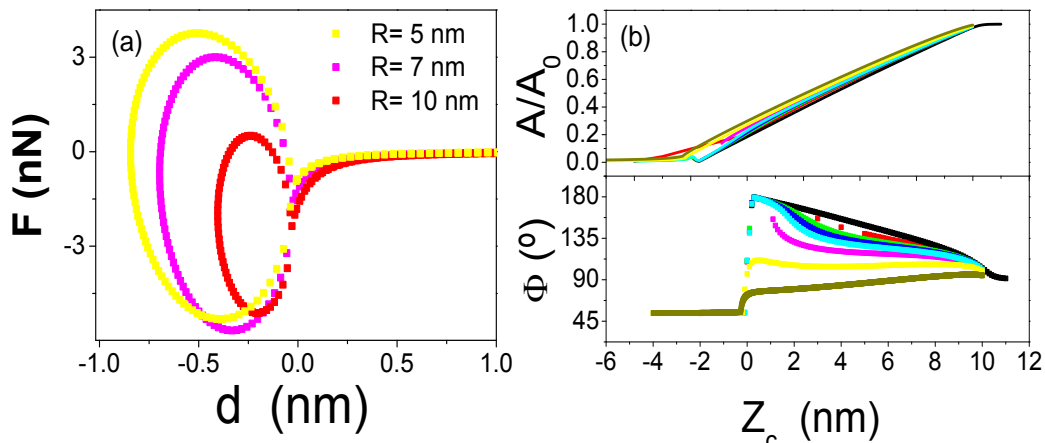


Figura 4.8. (a) Fuerza viscoelástica para tres radios de la punta diferentes. (b) Amplitud normalizada y fase en función de la posición de la micropalanca para las simulaciones de la figura 4.7a. El código de colores seguido es el mismo que en dicha figura.

Al normalizar las curvas de la figura 4.7, estas no convergen a una única curva patrón sino que convergen a dos tipos de curvas principales que se han denominado de tipo I y de tipo II. Convergen a una cuando el radio de la punta y la amplitud libre tienen valores cercanos y a otra cuando sus valores son muy diferentes, presentando curvas de disipación que viran gradualmente de una configuración a otra para los valores intermedios.

La figura 4.9 muestra la energía disipada normalizada y su derivada para las simulaciones de la figura 4.7. En la primera columna se muestra el grupo de simulaciones en el que se variaba el radio y se mantenía la amplitud igual a 10 nanómetros (figuras 4.9a y 4.9c). Al disminuir el radio desde los 14 nanómetros, las curvas pasan de una clara configuración de tipo I ($R=10\text{nm}$, línea roja), a unas de tipo II en las que la curva de la energía normalizada se ensancha y tanto el máximo como el mínimo se han desplazado hasta valores de amplitud normalizada cercanos a 0 y a 1 respectivamente ($R=2$ representado en dorado y $R=5\text{nm}$ en amarillo). Para valores del radio de la punta intermedios (7-9 nm) se pasa por configuraciones intermedias en las que se observa cómo, según disminuye el radio, la curva se estrecha y el máximo se desplaza a valores inferiores de amplitud libre.

En las figuras 4.9b y 4.9d, el proceso es similar. En ellas se representan el grupo de simulaciones donde se variaba la amplitud libre manteniendo el radio de la punta igual a 10 nanómetros. Según aumenta la amplitud libre, se pasa de curvas características del tipo I ($A_0=20\text{-}27$ nm representadas en negro, rojo y morado respectivamente) con los máximos de la derivada bien caracterizados y simétricos, a configuraciones de tipo II ($A_0=40\text{-}60$ nm, en cian, índigo y magenta) donde el máximo

casi ha desaparecido. Los valores intermedios de amplitud libre originan las curvas de transición entre las del tipo I y las del II.

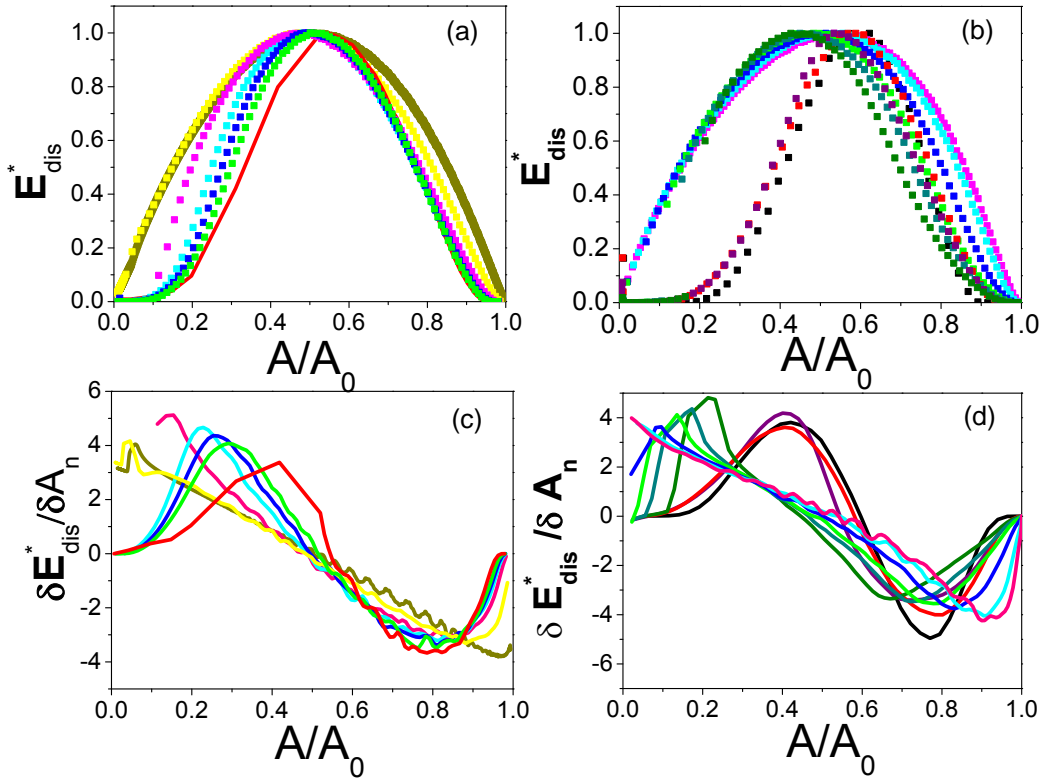


Figura 4.9. Curvas de disipación normalizada para distintos valores del radio de la punta (a) y de la amplitud libre (b) y sus derivadas respectivas (c) y (d). El código de colores es el mismo que el utilizado en las figuras 4.7 y 4.8.

La diferencia entre los dos tipos de curvas puede apreciarse de forma más clara en la gráfica 4.10. En ella se han agrupado las curvas para todos los valores de amplitud libre y del radio, según muestren características de tipo I (figura 4.10a) o del tipo II (4.10c). Estas curvas son independientes de la amplitud y el radio hasta ciertos valores umbral, además de serlo respecto a otros parámetros experimentales como la viscosidad (ver figura 3.12), el factor de calidad, etc.

Fuera de esos valores umbrales, la derivada de la energía normalizada presenta curvas de transición como las que aparecen en la figura 4.10b. Estas curvas de transición evolucionan rápidamente a curvas de tipo I o II al variar otros parámetros experimentales.

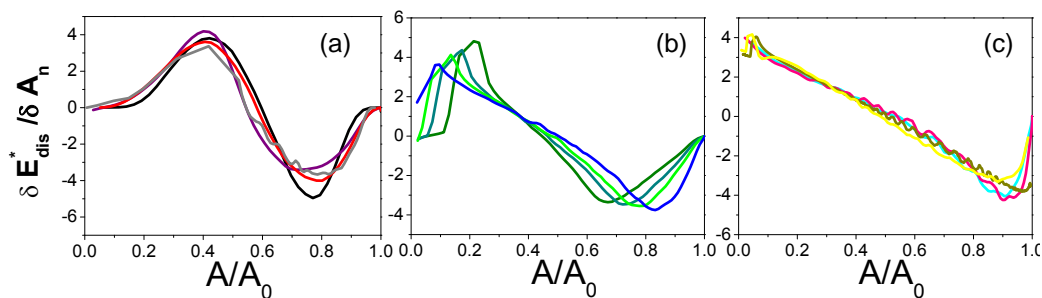


Figura 4.10. Derivada de la energía disipada normalizada para varios valores de amplitud libre y radio de la punta. Las curvas son las mismas de las gráficas 4.9a y 4.9b agrupadas según sean del tipo I (a), del tipo II (c) o evoluciones intermedias (b). Por claridad solo se han representado la mitad de las curvas correspondiente a las fases intermedias. El código de colores es el mismo utilizado anteriormente con la salvedad de que en la figura (a) se ha utilizado el gris para representar la curva de 10 nm de radio y amplitud libre.

A pesar de no disponer de un solo tipo de curva patrón que caracterice los procesos de disipación viscoelásticas, ambas presentan características únicas asociadas a la dependencia simultánea de la fuerza con la deformación del material y la velocidad de esta deformación. La característica principal que permite reconocer los procesos en que la disipación dominante provenga de fuerzas viscoelásticas, es la presencia de un mínimo absoluto en la curva de la derivada de la energía normalizada situado a valores de amplitud normalizada superiores a 0.5.

4.3 Identificación de los procesos de disipación de energía mediante curvas de disipación normalizada.

A lo largo del capítulo anterior y de los primeros apartados del presente, se han sentado las bases teóricas del método para la identificación de procesos de disipación de energía a través de las curvas de disipación dinámica normalizada. La energía que se ha disipado en cada uno de los procesos estudiados presenta una forma característica al ser representada en función de la amplitud de oscilación normalizada.

De cara a poder identificar los distintos procesos de disipación presentes en un experimento de AFM, en este apartado se presentan agrupados los distintos tipos de curvas de disipación obtenidos, haciendo hincapié en sus diferencias y características, asociándolas con la dinámica particular de la micropalanca durante la oscilación.

Extender la validez del método para sistemas con más de una fuente de disipación permitirá utilizarlo en diversos sistemas experimentales de forma que el método pueda ser contrastado.

4.3.1 Huella individual característica.

La figura 4.11 resume de manera conjunta los tres tipos de procesos de disipación estudiados mediante la presentación de sus curvas patrón, expresadas tanto en su forma de energía normalizada como mediante su derivada.

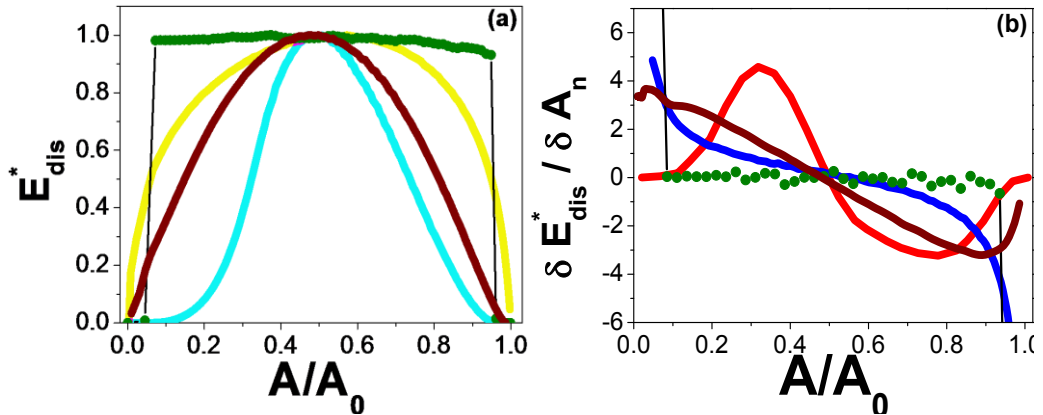


Figura 4.11. (a) Simulaciones numéricas de curvas de disipación dinámica para los tres tipos interacciones no conservativas estudiadas: histéresis en la energía superficial (círculos verdes), interacción de largo alcance entre superficies sin contacto (línea azul) y viscoelasticidad (líneas rojo claro y oscuro para las curvas del tipo I y II respectivamente). Cada curva de energía disipada ha sido normalizada respecto a su valor máximo (9.2, 1.4 y 50 eV respectivamente). (b) Derivada de las curvas mostradas en (a) respecto a la amplitud normalizada.

En ella, los datos para el proceso de disipación debido a la histéresis en la energía superficial se han representado mediante puntos para enfatizar el hecho de que en la simulación realizada, la disipación tiene lugar únicamente durante el régimen repulsivo pues es cuando la muestra se encuentra en contacto con la superficie. Los saltos mostrados en los extremos del eje de amplitudes se deben al salto entre el régimen atractivo (conservativo en este caso) y el repulsivo, y no a valores del proceso de disipación propiamente dicho.

Los tres procesos están caracterizados por curvas de disipación diferentes. El proceso de disipación debido a la adhesión muestra un comportamiento casi independiente de la amplitud normalizada (una inspección detallada de la gráfica muestra la presencia de un pequeño máximo). Esto hace que la derivada de la energía tenga un valor cercano a cero y constante a lo largo del eje de amplitudes.

Las curvas de energía disipada que caracterizan los procesos de disipación debidos a fuerzas de largo alcance (en azul en la figura 4.11), muestran un máximo hacia la mitad de la amplitud normalizada y su derivada de la energía normalizada pasa por

cero para valores de amplitud normalizada cercanos a 0.55 y aumenta o disminuye drásticamente para valores cercanos a 0 o a 1 respectivamente.

Los procesos viscoelásticos, a pesar de tener dos curvas patrón representadas en la figura 4.11 en rojo claro y oscuro para los tipos I y II respectivamente, tienen como características comunes y diferenciadoras respecto a otros procesos la presencia de un máximo en la curva de disipación normalizada en torno a valores de A_n cercanos a 0.5 y los puntos de inflexión debidos al cambio de curvatura de la gráfica. Estas características tienen su reflejo en las curvas derivadas donde presenta un mínimo bien marcado para valores de amplitud normalizada mayores de 0.6. La presencia del máximo puede no observarse en las curvas de tipo II por hallarse muy próximo a valores de amplitud extremadamente pequeños.

La forma de estas curvas guarda especial relación con el punto inferior del ciclo de oscilación de la punta o distancia mínima entre punta y muestra. En la figura 4.12 se ha representado esta distancia mínima para cada tipo de proceso de disipación.

La distancia mínima, d_l en las expresiones analíticas, caracteriza cada uno de los procesos estudiados ya que es la deformación cuando se habla de procesos en los que hay contacto entre la punta y la muestra. Además, es el límite inferior en la integral de la fuerza mostrada en la ecuación (3.10) y que permite obtener la energía disipada en un proceso con histéresis en la fuerza de largo alcance.

Este límite inferior es precisamente el más relevante pues es allí, en el punto más cercano a la muestra, donde la fuerza es mayor, al igual que la diferencia entre las curvas de acercamiento y alejamiento de la muestra. Esto queda patente en la figura 4.12a donde el mínimo en la curva de distancia, valga la redundancia, mínima, coincide con el máximo de la curva de disipación.

En el caso de procesos con histéresis en la energía superficial, la poca variación de la deformación con la amplitud para materiales duros (figura 4.12b), hace que esta se traslade a la curva de disipación, mostrando su característico valor cuasi constante. En este caso, los parámetros utilizados en las simulaciones fueron los mismos a los de la figura 4.12a, incluyendo histéresis tanto en las fuerzas de largo alcance como en la energía superficial. El único valor modificado fue el de la amplitud libre que pasó de 10 nm a 20 nm. Al hacerlo, el sistema deja de permanecer en el régimen atractivo toda la curva, y a partir de una amplitud normalizada de 0.8, cambia de régimen, pasando a repulsivo donde predomina el proceso de disipación debido a la histéresis en la energía superficial.

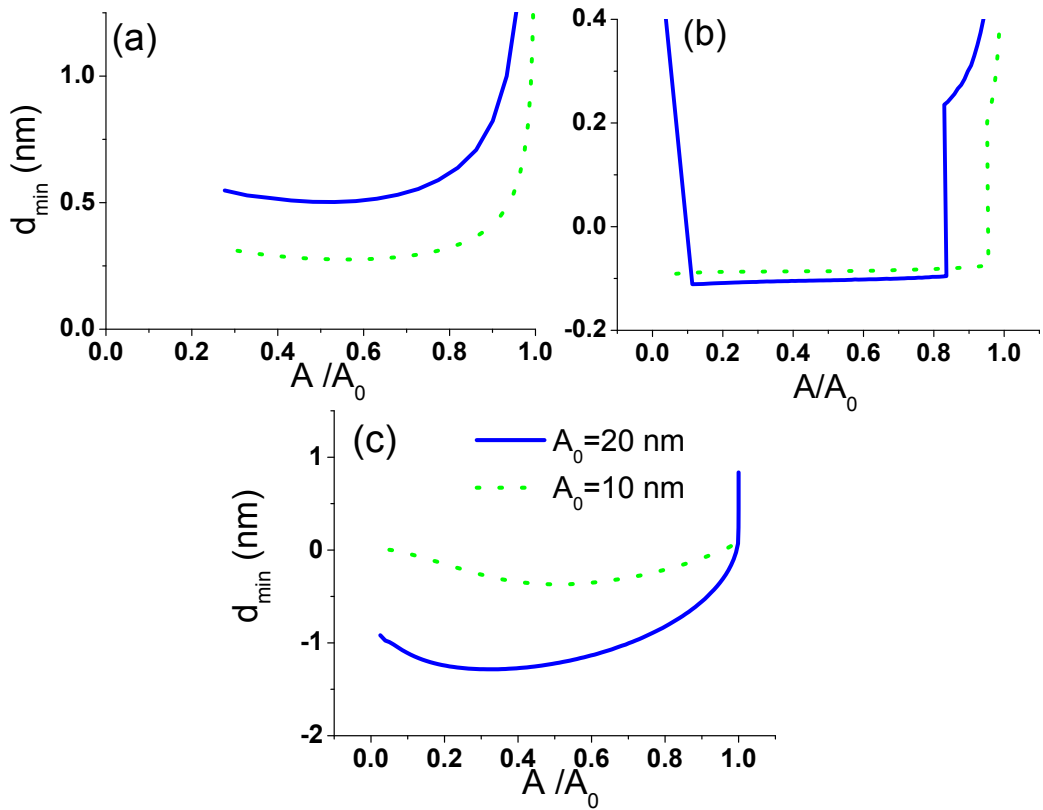


Figura 4.12. Distancias mínimas en función de la amplitud normalizada para varios tipos de procesos de disipación de energía. (a) Fuerza de largo alcance de tipo van der Waals con disipación ($\beta=2.5$, línea azul) y sin ella (puntos verdes) con un radio y una amplitud libres de 10 nm. (b) Fuerza de largo alcance y fuerza repulsiva de contacto con histéresis en ambas fuerzas (línea azul) o sin ella (puntos verdes). (c) Proceso viscoelástico con dos valores de amplitud libre diferente.

Los procesos viscoelásticos son más complicados, pues la energía disipada depende no solo de la deformación, sino de la variación de la deformación con el tiempo. Aún así, la figura 4.12c muestra una evolución del mínimo en la distancia entre la punta y la muestra que refleja el desplazamiento hacia valores menores de amplitud, del máximo de la energía disipada en procesos viscoelásticos al aumentar la amplitud libre.

4.3.2 Procesos con múltiples fuentes de disipación.

En general, al realizar curvas de fuerza experimentales sobre un material determinado, las fuentes causantes de la disipación encontrada pueden no ser únicas como se ha estudiado de forma teórica hasta ahora, lo que involucraría la presencia de

varios procesos no conservativos compitiendo entre ellos. Por tanto, para poder utilizar el método de identificación de los procesos de disipación de energía, es necesario considerar la presencia de varios de estos procesos de forma simultánea y comprobar si se pueden identificar los diferentes procesos de forma independiente.

Las simulaciones mostrarán que dichas curvas de disipación dinámica pueden ser consideradas como una combinación de procesos de disipación individuales que permiten determinar la contribución específica de cada proceso a la disipación total.

En la figura 4.13 aparecen representadas diversas curvas de disipación dinámica, correspondientes a distintos procesos, en los que se ha introducido una única fuente de disipación o varias de forma simultánea. Las tres fuentes de disipación estudiadas en el capítulo anterior, adhesión de largo y corto alcance y viscoelasticidad, son el único origen de disipación en las curvas representadas por los colores primarios del modelo RGB: rojo, verde y azul respectivamente.

La presencia de forma simultánea de dos de estas fuentes modifica la curva de disipación. Las curvas de energía disipada de los procesos con dos fuentes de disipación simultáneas aparecen en la figura 4.13 representadas con los colores secundarios fruto de la combinación de los colores con que son representadas las curvas con una única fuente de disipación.

De esta manera, el proceso de disipación que presenta simultáneamente adhesión de largo y corto alcance, aparece representado en amarillo ya que los procesos que contaban únicamente con la presencia de adhesión de largo alcance o adhesión de contacto son representados en rojo y verde respectivamente. La presencia simultánea de viscosidad y adhesión de largo alcance origina la curva de disipación de color magenta, mientras que en color cian se muestra la combinación de viscosidad y adhesión de corto alcance.

La presencia de las tres fuentes de disipación origina un proceso de disipación cuya curva de energía disipada se muestra en color negro.

En todas las simulaciones que aparecen en la figura 4.13, se utilizaron los mismos parámetros, variando únicamente los correspondientes a las distintas fuentes de disipación (η , $\Delta\gamma$, β): $A_0=30$ nm, $E=420$ MPa, $\gamma_i=20$ mJ/m², $H=4.1 \cdot 10^{-20}$ J, $k=6.4$ N/m, $Q=325$, $R=2$ nm, $\omega_0=106$ KHz, $\eta=200$ Pas, $\Delta\gamma=40$ mJ/m², $\beta=5$.

Al utilizar en las simulaciones un material relativamente blando ($E=420$ MPa) que permitiera añadir posteriormente la presencia de viscosidad, la transición entre el régimen atractivo y el repulsivo es más suave que en materiales más duros y el salto no se produce únicamente al tocar la superficie ya que la condición que define el régimen repulsivo (fuerza media mayor que cero) no se alcanza hasta que la punta penetra más en la muestra [40, 42].

La curva de disipación correspondiente a la adhesión de largo alcance (curva roja) muestra el esperado aumento de la disipación de energía según disminuye la amplitud normalizada.

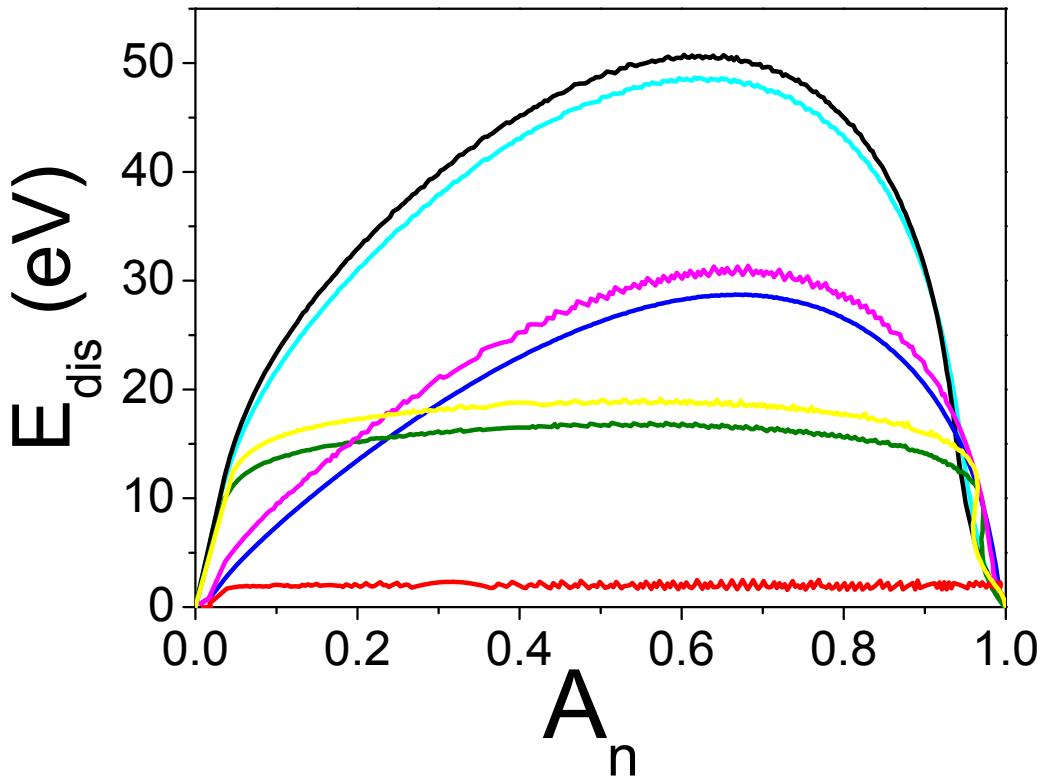


Figura 4.13. Curvas de energía disipada en función de la amplitud normalizada para diferentes fuentes de disipación. En rojo verde y azul se han representado procesos cuyas fuentes de disipación de energía son únicas (adhesión de largo alcance, adhesión en contacto y viscosidad, respectivamente). La presencia simultánea de dos de estas fuentes primarias origina las curvas representadas en amarillo, magenta y cian (adhesión de corto y largo alcance, viscosidad y adhesión de largo alcance y viscosidad y adhesión de corto alcance respectivamente). La combinación de las tres fuentes de disipación aparece en negro.

Sin embargo, a partir de una cierta amplitud, la energía disipada deja de aumentar y se mantiene prácticamente constante hasta que vuelve a disminuir para valores de amplitud cercanos a cero. Este comportamiento se debe a que la punta entra en contacto con la superficie. A partir de ese momento, la energía disipada, que viene descrita en no contacto por la ecuación (3.18), pasa a depender únicamente del valor de d_2 ya que la fuerza de interacción que presenta la histéresis y puede disipar energía es la fuerza de largo alcance. Esta fuerza está definida solo para valores de separación entre la

punta y la muestra mayores que cero por lo que el límite inferior de la integral será la superficie (definida por d_0).

$$E_{dis} = 2 \int_{d_0}^{d_2} F_{nc} dz = \frac{(\beta-1)HR}{6} \left(\frac{1}{d_0} - \frac{1}{d_2} \right) = \frac{(\beta-1)HR(z_c + z_0 + A_0 A_n - d_0)}{3d_0(z_c + z_0 + A_0 A_n)} \quad (4.1)$$

Esta energía disipada debido a la adhesión de largo alcance puede apreciarse mejor en la ampliación mostrada en la figura 4.14a (en puntos rojos) o en la figura 4.14b donde se han representado las soluciones dadas por las ecuaciones (3.18) y (4.1) en naranja y morado respectivamente. Cuando la punta no se encuentra en contacto con la superficie, la ecuación (3.18) describe la típica curva de disipación de la fuerza de largo alcance donde la disipación de energía aumenta según disminuye la amplitud normalizada.

Al entrar en contacto con la superficie, la ecuación (3.18) pasa a ser igual a la ecuación (4.1). La energía disipada por la adhesión de largo alcance una vez la punta entra en contacto con la muestra, descrita por la ecuación (4.1), es prácticamente constante a lo largo del eje de amplitudes.

Por tanto, la curva de disipación para procesos con histéresis en la fuerza de largo alcance es diferente si se está en contacto a si la punta permanece alejada de la muestra. El caso en el que la punta no toca la muestra es el estudiado hasta ahora y es en el que más usualmente aparecerá de forma aislada este proceso de disipación ya que en el caso de entrar en contacto con la superficie lo más probable es que aparecerán otros procesos de disipación debidos a fuerzas de corto alcance.

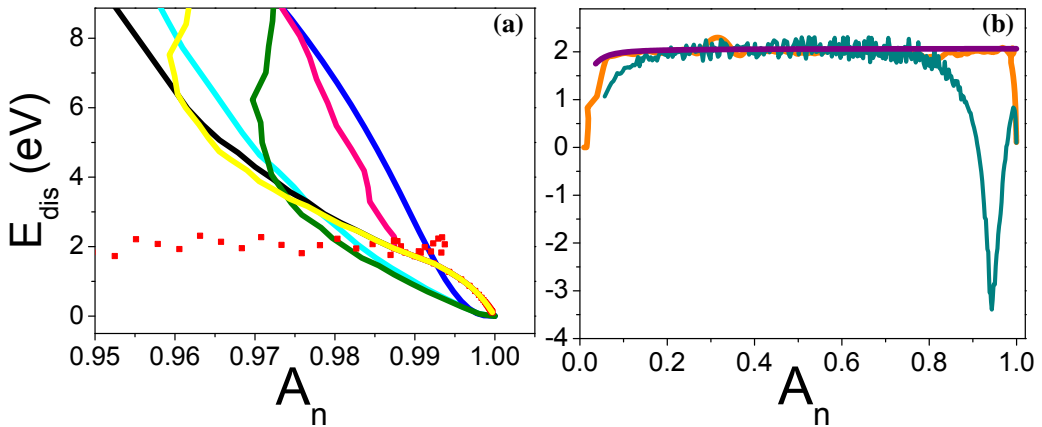


Figura 4.14. (a) Ampliación de la figura 4.13 que muestra con mayor detalle la región de amplitudes cercana a la amplitud libre. (b) Energía disipada obtenida mediante la ecuación (3.18) (naranja), la ecuación (4.1) (morado), y la diferencia de energías (cian oscuro) entre la curva de disipación que presenta las tres fuentes de disipación simultáneas (curva negra en la figura 4.13)

y la obtenida al contemplar solo la viscosidad y la adhesión de corto alcance (curva de color cian en la figura 4.13).

En la ampliación de la figura 4.14a puede apreciarse la competición entre las diferentes fuentes de disipación. Para valores cercanos a la amplitud libre ($A_n > 0.99$), cuando la punta se encuentra alejada de la muestra, los procesos que tienen adhesión de largo alcance muestran todos el mismo comportamiento que es el correspondiente a tener esta adhesión como la única fuente de disipación (curvas roja, amarilla, magenta y negra).

Los procesos con disipación de corto alcance que no tienen disipación de largo alcance (verde, azul oscuro y cian) empiezan a disipar en cuanto la punta entra en contacto con la muestra. Esto ocurre antes que en los procesos en los que hay adhesión de largo alcance (en torno a $A_n = 0.985$). En los procesos en los que hay adhesión de corto y largo alcance, primero se manifiesta el comportamiento propio de la adhesión de largo alcance alargándose el tiempo en que permanece la punta sin tocar la muestra, y después el comportamiento de la adhesión de corto alcance (curvas amarilla y negra) cuando ya toca la superficie y se separan de la curva roja de la adhesión de corto alcance.

La viscosidad se manifiesta acortando el régimen en el que la punta se mantiene alejada de la muestra. Una vez en contacto, la curva de disipación es la característica de estos procesos, como se vio anteriormente.

En la figura 4.14b puede observarse como la disipación total cuando varias fuentes de disipación entran en competición no es siempre una suma simple de cada contribución por separado ya que afectan simultáneamente a parámetros intrínsecos de la dinámica de la micropalanca como la deformación producida o la amplitud de oscilación. En dicha figura 4.14b se ha representado, junto a la energía disipada por la adhesión de largo alcance caracterizada por las ecuaciones (3.18) en naranja y (4.1) en morado, la diferencia (curva cian oscuro) entre un proceso con todas las fuentes de disipación y otro solo con adhesión de corto alcance y viscosidad. En principio, la diferencia entre ambos procesos es la disipación de largo alcance (curva naranja), pero el hecho de no tener esta fuente de disipación, influye también en la dinámica de la punta y por tanto, en la forma en que las otras fuentes disipan energía.

Para amplitudes cercanas a la amplitud libre, la diferencia entre ambos procesos es precisamente esta adhesión de largo alcance (curva naranja) ya que la punta no toca la muestra en ninguno de los dos procesos y la única fuente de disipación es esta adhesión de largo alcance. Cuando la punta entra en contacto con la muestra, los dos procesos se comportan de forma diferente y la diferencia de energía disipada entre ambos no es solo debida a la adhesión de largo alcance si no que la disipación producida por la adhesión de corto alcance y la viscosidad es diferente en los dos procesos ya que la deformación máxima y la amplitud se modifican. El efecto es que la presencia de adhesión de largo

alcance desplaza la curva de energía disipada hacia valores de A_n mayores y retrasa en términos de amplitud, la disipación debida al contacto. Una vez este efecto es corregido, la diferencia entre ambos procesos coincide con la disipación debida a la adhesión de largo alcance que permanece cuasi constante a lo largo del eje x .

La mezcla de fuentes de disipación modifica las curvas de disipación, pero puede observarse claramente la fuente dominante ya que la forma patrón de esta es la que predomina mientras que las otras provocan pequeñas modificaciones a la forma general. Mediante la comparación de las simulaciones dinámicas con los resultados experimentales se puede extraer la aportación de cada fuente de disipación a la energía disipada total además de permitir la identificación del canal de disipación dominante para un sistema físico particular.

4.4 Identificación de los procesos de disipación de energía en un experimento real.

El método de identificación de procesos de disipación desarrollado en el capítulo anterior se ha validado mediante la comparación con los datos experimentales obtenidos en dos superficies diferentes, silicio y poliestireno. Las superficies fueron escogidas de forma que intervinieran las tres fuentes de disipación estudiadas en el capítulo anterior.

Las curvas de disipación de energía experimentales se obtuvieron siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3, mediante el procesamiento de los datos de diversas curvas de amplitud frente a distancia. En dichas curvas, se aproxima la punta a la superficie mientras oscila a su frecuencia de resonancia y se miden los valores de la amplitud y la fase en función de la distancia recorrida por el piezoeléctrico. Las curvas fueron adquiridas a 2Hz. Para obtener la energía disipada en función de la amplitud normalizada, se toman pares de valores de amplitud y fase, medidos a la misma distancia, y se representa la fase en función de la amplitud. Por medio de la expresión 3.6 la fase puede ser convertida en valores de energía disipada.

Los experimentos fueron realizados por el doctor Nicolás Martínez en el Instituto de Microelectrónica de Madrid. En la figura 4.15 pueden verse cada uno de los materiales estudiados. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente y con una humedad relativa por debajo del 1% para minimizar los efectos de capilaridad debidos a la existencia de monocapas de agua en la superficie.

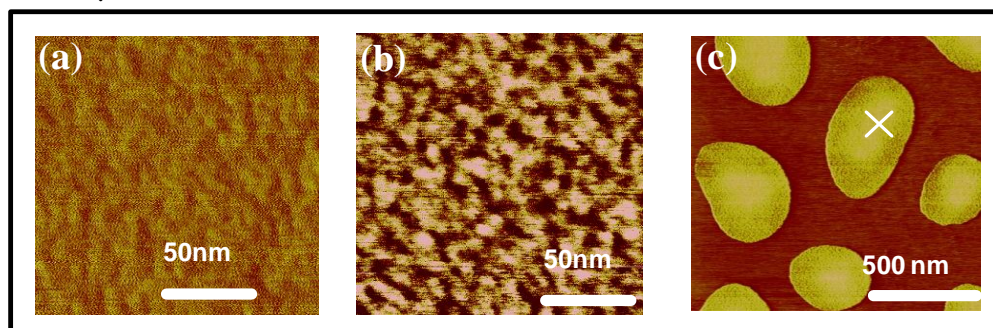


Figura 4.15. Imágenes de energía disipada tomadas sobre silicio en régimen atractivo (a), silicio en régimen repulsivo (b) y en una mezcla de poliestireno y polibutadieno (c). Las regiones de poliestireno aparecen más claras en la imagen debido a que disipan más energía. El aspa marca la zona donde fueron tomadas las curvas experimentales utilizadas en la figura 4.17. Las imágenes fueron tomadas por el doctor Nicolás Martínez.

4.4.1 Silicio.

Las superficies de silicio fueron tratadas previamente con una solución de agua, amoníaco y peróxido de hidrógeno en una proporción de 2:1:1 respectivamente, de forma que se eliminen los restos orgánicos que pudiera haber. En contacto con el aire, la superficie de silicio se oxida originando una capa de óxido de silicio de 0.6 nanómetros aproximadamente.

Las medidas fueron tomadas con micropalancas de silicio (Nanosensors, Alemania) de 10 nanómetros de radio nominal, constante de fuerza k de 2 N/m y un factor de calidad Q de 180. La constante de fuerza se obtuvo caracterizando la respuesta hidrodinámica de la micropalanca [172]. Las micropalancas se hicieron oscilar a su frecuencia de resonancia, 59 kHz, con unas amplitudes libres que van desde los 3 a los 30 nm.

El incremento de la amplitud libre favorece la aparición del régimen repulsivo [77] a amplitudes de oscilación normalizada mayores. Esto permite obtener curvas de disipación en régimen atractivo o repulsivo dependiendo de la amplitud utilizada.

En las curvas obtenidas en régimen atractivo, la punta no toca la muestra y la principal fuente de disipación debería de ser la adhesión de largo alcance. En la figura 4.16a y 4.16c se muestran la energía disipada al utilizar una amplitud libre de 6.6 nm y la derivada de esta energía normalizada respectivamente.

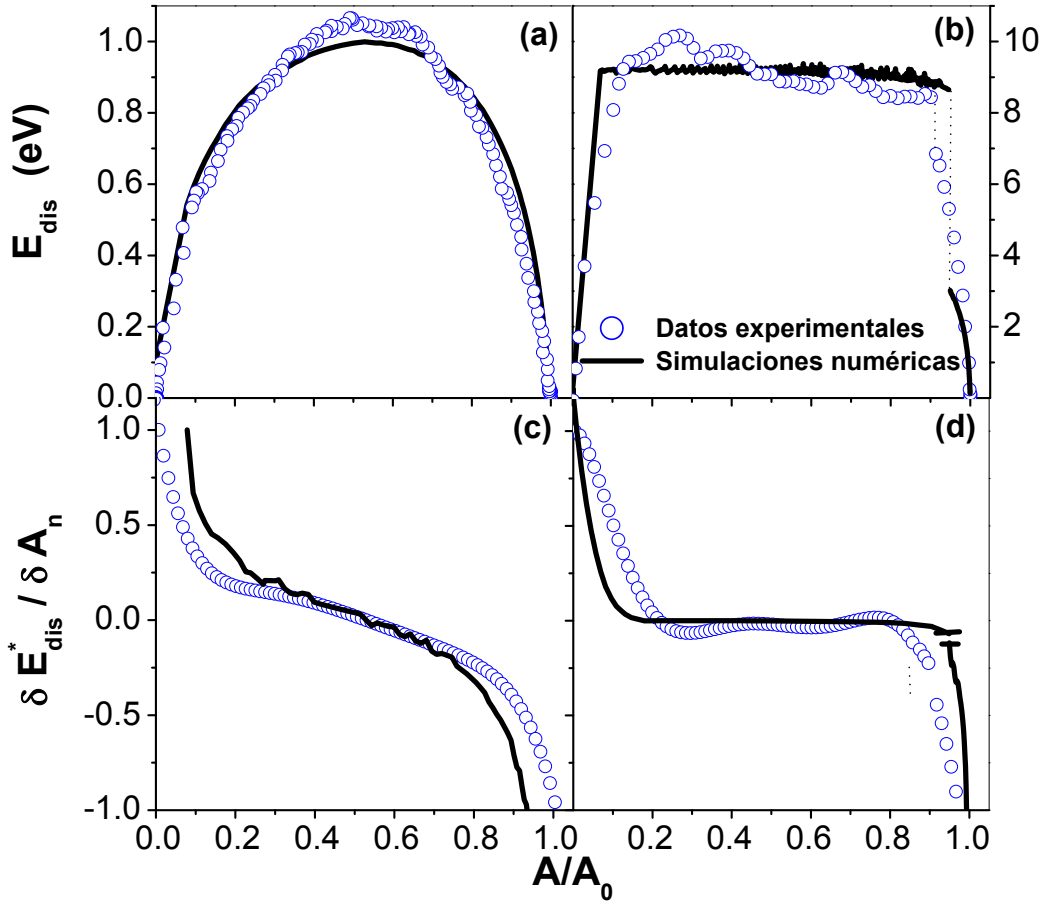


Figura 4.16. Curvas teóricas y experimentales de energía disipada (a y b) y derivada de la energía normalizada (c y d) sobre silicio. Las medidas se hicieron tanto en régimen atractivo, cuando no existe contacto entre la punta y la superficie (a y c) como en régimen repulsivo (b y d). Las amplitudes libres utilizadas fueron 6.6 nm y 32.5 nm respectivamente.

Al aumentar la amplitud libre, empieza a aparecer el régimen repulsivo al entrar la punta en contacto con la muestra para ciertos valores de amplitud normalizada. A mayor amplitud, antes se produce el salto entre los dos regímenes pero sin llegar a eliminar esa primera zona, cercana a la amplitud libre, de régimen atractivo ya que al acercar o separar la punta de la muestra, siempre hay una zona en que la punta deja de tocar la muestra.

En la figura 4.16b se ha representado la energía disipada al utilizar una amplitud de 32.5 nanómetros, mientras que la derivada de la energía normalizada aparece en la figura 4.16d. En la curva de la energía disipada puede apreciarse una discontinuidad que se corresponde con el salto entre los dos regímenes. Al hacer la derivada no se ha tenido en cuenta este salto y se ha derivado cada régimen por separado.

Para validar el método de identificación propuesto, se obtuvieron las curvas de disipación y sus derivadas mediante simulaciones numéricas con los mismos datos del experimento (A_0 , Q , k , ω_0). Los parámetros empleados para simular los materiales de la punta y la superficie así como la disipación entre ellos fueron los siguientes: $E=150$ GPa, $\gamma=100$ mJ/m², $\Delta\gamma=70$ mJ/m², $\beta=2.5$, $H=6.7 \cdot 10^{-20}$ J [103].

Las simulaciones numéricas aparecen representadas por líneas negras en la figura 4.16. En ella puede apreciarse que el acuerdo con los datos experimentales, mostrados mediante círculos azules, es muy grande. Cabe destacar que los parámetros utilizados tanto en la figura 4.16a como en la 4.16b fueron los mismos salvo la amplitud libre empleada en cada caso ya que el material era el mismo. El cambio de amplitud libre genera curvas de disipación dinámica totalmente diferentes debido a los distintos tipos de disipación que intervienen pero la teoría es capaz de reproducir con gran exactitud tanto la forma como los valores de las curvas de disipación experimentales con un único set de parámetros.

En el caso de utilizar amplitudes bajas como en la figura 4.16a, la curva dinámica de energía disipada y su derivada coinciden con la curva patrón de los procesos cuya fuente de disipación era la presencia de histéresis en la fuerza de largo alcance y que puede ser identificada con la adhesión en no contacto. Aún cuando se introdujo en las simulaciones una fuerza con histéresis en la energía superficial ($\Delta\gamma=70$ mJ/m²), esta no se ve reflejada en el tipo de curva de disipación ya que la punta no llega a tocar en ningún momento la superficie de óxido de silicio y este canal de disipación permanece cerrado (Las simulaciones numéricas muestran que el tiempo de contacto es cero durante todo el proceso). La forma de la derivada de la energía disipada normalizada respecto a la amplitud permite identificar como fuente de disipación a la histéresis de largo alcance partir de los datos experimentales.

Al utilizar amplitudes más grandes como en la figura 4.16b, en un momento dado del ciclo de aproximación de la micropalanca, la punta empieza a entrar en contacto intermitente con la superficie y deja de haber una única fuente de disipación. Para valores de la amplitud normalizada menores de 0.95, la curva de disipación y su derivada muestran unas características que se corresponden con la curva patrón de los procesos cuya fuente de disipación es la histéresis en la energía superficial.

No obstante, esta fuente de disipación no explica por sí sola la totalidad de la curva ni la obtenida a amplitudes menores. Por otro lado, si únicamente se tiene en cuenta la histéresis en las fuerzas de largo alcance que explican las curvas cuando la punta no está en contacto con la superficie, esta no permite ajustar los datos experimentales de forma cuantitativa. Es necesario, pues, tener en cuenta las dos fuentes de disipación para explicar los valores obtenidos experimentalmente.

En este caso, la presencia simultánea de adhesión de corto alcance no modifica la forma de las curvas de energía disipada y su derivada ya que, en contacto, la energía disipada por la adhesión de largo alcance viene determinada por la ecuación (4.1) y como se ha visto en la figura 4.14b es casi independiente de la amplitud.

La forma de la curva de la derivada de la energía disipada permite identificar, a partir de los datos experimentales, la adhesión de corto alcance como la fuente principal de disipación mientras que la comparación con las simulaciones numéricas muestra la presencia simultánea de adhesión de largo alcance y determina las contribuciones de cada fuente al proceso de disipación total de forma cuantitativa.

4.4.2 Poliestireno.

Dado que el silicio estudiado es un material con un módulo de Young elevado, es necesario utilizar otro tipo de material para ampliar el espectro de las curvas de disipación y comprobar la validez del método en muestras con un módulo de Young menor y que presenten cierta viscosidad. Se decidió utilizar muestras con polímeros que formaran superficies más *blandas* y con un elevado comportamiento viscoelástico.

Los experimentos fueron realizados por el doctor Nicolás Martínez del instituto de Microelectrónica de Madrid y el doctor Christian Dietz de la universidad de Chemnitz. Se utilizó una mezcla de poliestireno (PS) y polibutadieno (PB) obtenidos de *Polymer Source Inc.* (Canada) cuyos pesos moleculares medios en peso (M_p) eran de 34.3 Kg/mol y 365Kg/mol y tenían un índice de polidispersión (M_p/M_n) de 1.04 y 1.12 respectivamente. La mezcla realizada tenía una relación entre poliestireno y polibutadieno de 20:80 y para preparar la disolución que se depositaría sobre el silicio se diluyó en tolueno. Tal y como se ve en la figura 4.15c, la muestra acaba formando dominios aislados de poliestireno rodeados por la matriz de polibutadieno.

Se utilizaron micropalancas de silicio del mismo tipo que en los experimentos anteriores (Nanosensors, Alemania) pero con constante de fuerza de 35 N/m, factor de calidad de 800 y una frecuencia de resonancia de 285 kHz. Los parámetros utilizados para caracterizar el poliestireno fueron: $\eta= 800\text{Pa s}$, $E=1\text{GPa}$ [173]. No se introdujo ninguna fuente de disipación distinta a la viscosidad.

En la figura 4.17 se muestran las curvas de disipación dinámica obtenidas experimentalmente sobre las regiones de poliestireno utilizando una amplitud libre de 15 nanómetros, junto a las simulaciones numéricas realizadas con los mismos parámetros experimentales.

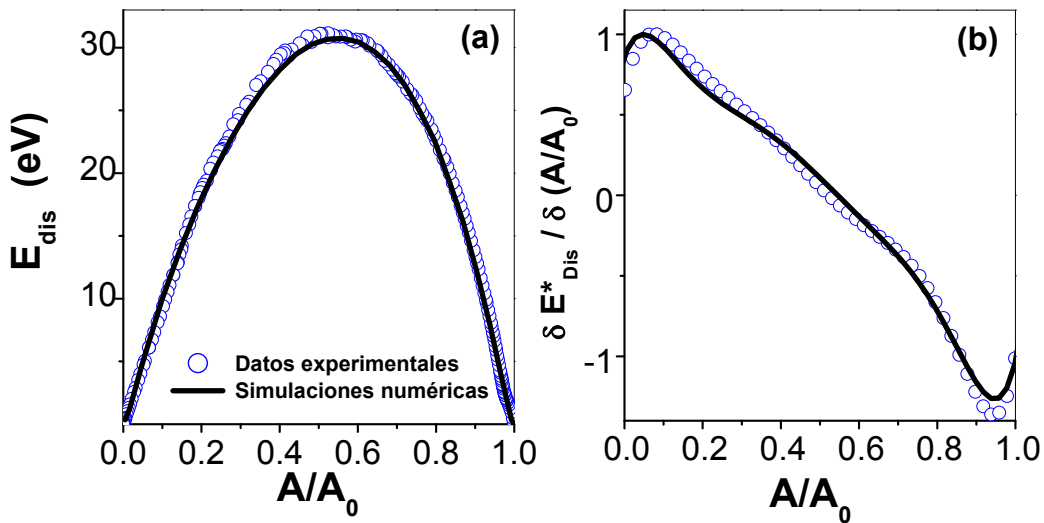


Figura 4.17. Curvas teóricas y experimentales de energía disipada (a) y derivada de la energía normalizada (b) en función de la amplitud normalizada. Los datos experimentales se obtuvieron sobre poliestireno en una muestra donde estaba mezclado con polibutadieno utilizando una amplitud libre de 15 nm.

La precisión con la que la teoría reproduce los resultados experimentales es, de nuevo, muy elevada. La forma de la derivada de la energía disipada se corresponde con la curva patrón de tipo II para procesos viscoelásticos descrita en el capítulo anterior y permite identificar a la viscosidad como el origen de la disipación en un experimento de AM-AFM sobre poliestireno.

En el caso del poliestireno, el bajo módulo de Young y la presencia de viscosidad hace que la transición entre regímenes sea menos brusca que en el caso del silicio y no exista una separación de las curvas de disipación en función de los regímenes.

Aunque las curvas de disipación sobre el silicio en régimen atractivo y sobre poliestireno pueden parecer similares por la presencia de un máximo a valores intermedios de la amplitud normalizada, la forma de la derivada de la energía disipada permite discriminar perfectamente entre ambas fuentes de disipación y establecer con claridad el origen de la disipación en cada material. La forma de la curva de la derivada de la energía disipada entorno a la amplitud libre, con la presencia del mínimo y tendiendo a cero para $A_n=1$, muestra que no existe adhesión de largo alcance apreciable en el poliestireno, que sumarle a la disipación total cuando la punta no entra en contacto con la superficie.

4.4.3 Validación experimental del método de identificación.

En la mayoría de las curvas utilizadas, tanto en silicio como en poliestireno, los datos experimentales y la teoría difieren menos de un uno por ciento, siendo la máxima diferencia siempre menor al 10%. Estas diferencias pueden atribuirse a la presencia de fuerzas de fricción. Algunos experimentos realizados en monocapas orgánicas muestran que la fricción puede ser la responsable de en torno a un 8% de la energía total disipada en AM-AFM [174].

Los parámetros de entrada para el modelo (R , E , η , A_0 , Q , k , y ω_0) fueron obtenidos de los valores experimentales. Conviene destacar que el acuerdo cuantitativo no depende de la amplitud libre ya que se ha utilizado un amplio rango de amplitudes en los experimentos: 6.6, 15 y 32.5 nm para la disipación en no contacto, viscoelasticidad e histéresis en la energía superficial, respectivamente. Dentro del rango de utilización del microscopio para la obtención de imágenes de gran resolución, es decir, con valores del radio de la punta comprendidos entre 2 y 10 nm y amplitudes libres entre 5 y 30 nm, los valores de disipación para las interacciones de largo alcance, histéresis en la energía superficial y la viscoelasticidad, están en el rango de 0.1-2 eV, 5-20 eV, y 20-50 eV, respectivamente.

El gran acuerdo entre los resultados experimentales y las simulaciones numéricas confirma la validez del método de identificación de procesos de disipación desarrollado. De hecho, tras la publicación de estos resultados [78], diversos grupos han procedido a utilizar satisfactoriamente el método de identificación en materiales tan diversos como son los cristales metálicos [154], los compuestos poliméricos con micropartículas de silicio insertadas [175], o los nanoaglomerados de oro en grafito HOPG [176, 177]. De esta forma, el número de las superficies en las que el método de identificación ha sido utilizado se ha ampliado hasta abarcar un amplio abanico de materiales de propiedades diferentes.

4.5 Conclusiones.

La forma de las curvas de disipación normalizadas y sus derivadas son independientes de los parámetros experimentales. Esto hace que únicamente dependan del tipo de proceso de disipación permitiendo así su identificación a través de las curvas de disipación. Cada proceso queda caracterizado por la forma de las curvas de disipación y más concretamente por la derivada de la energía respecto a la amplitud. Esto permite identificar cada proceso de disipación a partir de los datos experimentales.

Los procesos de disipación estudiados tienen en cuenta tres tipos diferentes de fuente de disipación: histéresis en la energía superficial, viscoelasticidad e interacciones de largo alcance no conservativas. La histéresis en la energía superficial da cuenta de que el trabajo necesario para separar dos superficies siempre es mayor que el obtenido inicialmente al juntarlas. El mecanismo atómico y molecular responsable de este comportamiento es bastante complejo porque puede involucrar reordenaciones atómicas

o moleculares, intercambio de átomos o efectos de carga inducida. Las interacciones de largo alcance entre superficies pueden compartir, en algunos casos, los mismos orígenes moleculares. La gran diferencia estriba en que no se produce contacto entre las superficies de la punta y la muestra. La fricción no se ha tenido en cuenta por que en el método empleado la punta no ha de hacer movimientos laterales. Por tanto, la histéresis en la adhesión entre superficies, tanto de largo como de corto alcance, y la viscoelasticidad son los mecanismos de disipación más comunes a escala nanométrica, dando una validez general a las conclusiones del capítulo.

Al extender el método de identificación para tener en cuenta la presencia de diferentes fuentes de disipación de forma simultánea es posible aplicarlo a experimentos reales sobre diversos materiales. El acuerdo entre los resultados experimentales y la teoría sobre silicio y poliestireno permite comprobar la validez del método de identificación en presencia de las tres fuerzas que caracterizan los procesos estudiados.

Que la teoría sea capaz de reproducir de forma cuantitativa los experimentos realizados, puede considerarse un paso importante hacia el desarrollo de un método para el análisis de las propiedades de los materiales basado en medidas de disipación. A partir de las medidas experimentales, se le pueden asociar unas curvas numéricas que permitan identificar propiedades de los materiales estudiados tales como el módulo de Young, la constante de Hamaker, la viscosidad, etc.

Capítulo 5: Identificación de los procesos moleculares responsables de la disipación asociada a las fuerzas de adhesión: Un estudio de múltiple escala para el caso de transistores orgánicos.

Tras desarrollar un método de identificación, a escala nanométrica, de los procesos de disipación de energía y establecer su validez mediante la comparación con los resultados experimentales, el siguiente paso natural para ahondar en el conocimiento del contraste de fase es entender el origen atómico de los procesos de disipación que tienen lugar en un experimento de AFM. En el presente capítulo se identifican los procesos moleculares responsables de la disipación asociada a las fuerzas de adhesión en un material como el sexitiofeno, ampliamente utilizado en la fabricación de transistores orgánicos, realizándose un estudio a diferentes escalas y de forma tanto teórica como experimental.

5.1 Introducción.

Se ha visto a lo largo de este trabajo que las variaciones de fase están relacionadas con los procesos de disipación de energía [76, 164]. Estos procesos pueden ser identificados de forma unívoca a partir de las medidas experimentales de fase y amplitud mediante la comparación con las curvas teóricas patrón asociadas a cada proceso. El método de identificación permite describir la disipación en función de procesos considerados desde una escala nanométrica. Para la completa comprensión del contraste existente en las imágenes de fase durante un experimento de AFM, sería

necesario entender el origen atómico de los procesos de disipación que tienen lugar y su conexión con la descripción dada hasta ahora y basada en las teorías de medios continuos.

Mientras que la perspectiva nanométrica utilizada hasta ahora para describir los procesos de disipación, se centra en la forma general de estos procesos y su relación con las magnitudes macroscópicas del material, como la energía superficial, el módulo de elasticidad, la viscosidad, etc., desde el punto de vista atómico, la disipación se obtiene hallando la posición de equilibrio de los átomos de la punta del microscopio y la superficie para una distancia dada entre punta y muestra, calculando la energía del sistema y variando la distancia entre la punta y la muestra para recorrer todas las posiciones de un ciclo de oscilación de la micropalanca. Para obtener estas posiciones de equilibrio y la energía asociada del sistema es común que se recurra a cálculos *ab initio*.

El término *ab initio* se refiere a que este tipo de cálculos son “desde el principio” o que utilizan los primeros principios, sin aproximar una fuerza de interacción o un modelo de elasticidad, aplicando las fórmulas de la termodinámica estadística y de la mecánica cuántica.

Dado que la física subyacente es la misma, la perspectiva nanométrica y la atómica han de describir el mismo fenómeno. La comparación entre los datos experimentales y los resultados de ambas aproximaciones teóricas deberían permitir encontrar el origen atómico (movimiento molecular, rotación, ruptura de enlaces, etc.) del proceso de disipación que desde el punto de vista manométrico puede describirse como adhesión, capilaridad, fricción o viscosidad y que es el origen del contraste de fase que se observa en los experimentos.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al realizar un estudio experimental y teórico a diferentes escalas sobre monocapas de sexitiofeno (T6). Para ello se llevaron a cabo diversos experimentos de espectroscopia de fuerza en islas de T6 crecidas sobre silicio (100) y simulaciones tanto de primeros principios como utilizando la mecánica de medios continuos y el modelo de masa puntual descrito en el capítulo segundo.

5.2 Motivación. Medidas experimentales sobre sexitiofeno (T6).

Los experimentos descritos a lo largo del presente capítulo fueron llevados a cabo por el doctor Nicolás Martínez del instituto de microelectrónica mientras que los cálculos *ab-initio* fueron obtenidos por el doctor Wojciech Kaminski de la universidad autónoma de Madrid. Las muestras de oro y T6 fueron suministradas por el grupo del doctor Fabio Biscarini del CNR-Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN) en Bolonia.

El sexitiofeno es un semiconductor orgánico, ampliamente estudiado en la literatura [178], que forma dominios cristalográficos altamente ordenados bajo las condiciones apropiadas de crecimiento por medio de su sublimación en alto vacío [64, 179]. El T6 se considera generalmente como una molécula longitudinal rígida en estado sólido por lo que es uno de los semiconductores que mejor funcionan en los transistores de efecto campo siendo uno de los primeros oligómeros conjugados incorporados como componente semiconductor en dispositivos FET [65, 67, 180].

A pesar de esta rigidez, pueden existir isómeros conformacionales creados por la rotación alrededor del enlace carbono-carbono de grupos tienil adyacentes [66]. Por lo tanto, al tener cinco enlaces entre carbonos, es posible que las moléculas de T6 disipen energía por medio de los grados de libertad de sus rotaciones internas. El sexitiofeno forma capas moleculares muy compactas que ofrecen la oportunidad de investigar la interrelación entre los canales de disipación entre las moléculas de sexitiofeno, debidos a cambios en las propias moléculas o en la red.

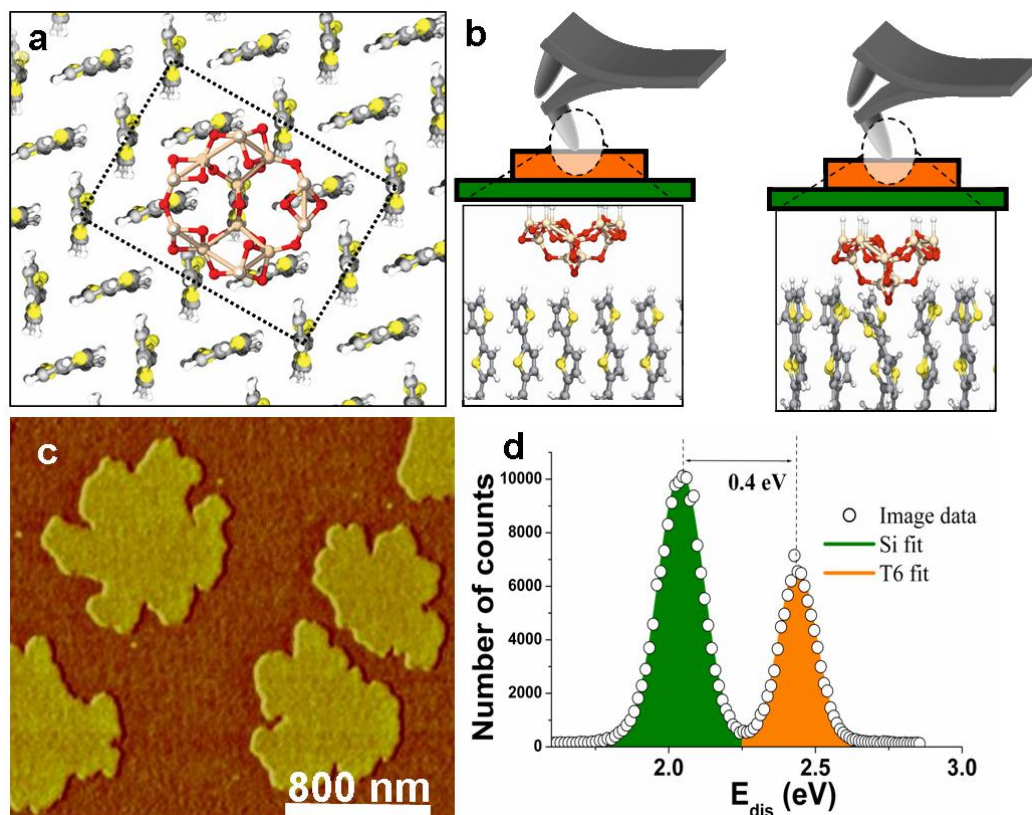


Figura 5.1. (a) Vista desde arriba de la estructura del sexitiofeno junto con la celda unidad utilizada en las simulaciones ab initio. (b) Dibujo esquemático de la interacción entre la punta y las moléculas de T6 junto a imágenes de los cálculos de primeros principios para dos posiciones de la punta. (c) Imagen de fase de las islas de T6 sobre un sustrato de silicio. (d) Histograma de

energía disipada obtenido de (c). El código de colores para los átomos es el siguiente: Oxígeno (rojo), azufre (amarillo, carbono (gris), hidrógeno (blanco) y silicio (rosa claro). Las imágenes experimentales y el histograma fueron realizadas por el doctor Nicolás Martínez y las figuras de los cálculos *ab initio* por el doctor Wojciech Kaminski.

La figura 5.1 muestra un esquema de la interacción entre la punta y las moléculas de T6. Las imágenes en la parte b muestran casos concretos de las simulaciones *ab initio* realizadas. Las imágenes de energía de fase obtenidas a partir de las imágenes de fase muestran la presencia de diversas islas de T6 sobre la superficie de silicio (100). La diferencia entre ambos materiales puede apreciarse en el histograma de la figura 5.1d. En él cada medida de energía disipada de la imagen 5.1c se corresponde con una cuenta. El pico de menor energía se corresponde con la disipación producida sobre la superficie de silicio mientras que el otro indica la energía disipada en las islas de sexitifeno. La separación entre los picos es mayor que la anchura a media altura de estos, explicando el contraste composicional observado de manera cuantitativa.

La energía disipada obtenida durante los experimentos sobre silicio y T6 fue de 2.10 eV y 2.45 eV respectivamente. Esta energía se distribuye sobre un área de unos 5nm² por lo que la energía por enlace es entorno a un orden de magnitud menor que la energía de enlace haciendo que los experimentos no fueran invasivos.

5.3 Determinación de la energía disipada por las interacciones de corto alcance.

A lo largo de este trabajo se ha visto que el contraste composicional entre dos materiales en una muestra heterogénea puede obtenerse en los dos regímenes de operación del microscopio de fuerza: El régimen atractivo y el repulsivo. Este contraste es mayor cuanto más pronunciada sea la variación de la fuerza con la distancia, es decir, en torno al punto de contacto entre la punta y la superficie.

Cuando la punta no entra en contacto con la muestra, la energía disipada está relacionada con la adhesión de largo alcance estudiada en el capítulo anterior pero también puede tener contribuciones residuales de fuerzas capilares [41] que no están relacionadas directamente con las propiedades del material de la muestra. Por esta razón, este apartado se centra en el régimen repulsivo de interacción y en la energía disipada cuando la punta se encuentra en contacto permanente con la superficie para realizar las comparaciones cuantitativas entre las simulaciones de primeros principios, las de dinámica de medios continuos y los experimentos. En esta situación, la energía disipada podrá provenir de la adhesión por la histéresis en la energía superficial, por la viscosidad u otras fuerzas no conservativas.

Para obtener la energía disipada experimentalmente por las fuerzas de corto alcance, el doctor Nicolás Martínez realizó diversos experimentos sobre las islas de T6.

Los experimentos consistieron en la realización de curvas de fuerza de modo que se obtuvieran los valores experimentales de amplitud y fase en función del movimiento del piezo. Se hizo oscilar la micropalanca en torno a la frecuencia de resonancia (119 kHz) con una amplitud de 15 nanómetros. Los experimentos fueron realizados en una atmósfera de N_2 seca y a temperatura ambiente. La constante de fuerza de la micropalanca fue determinada por el método de Sader [172] dando un valor de 12 N/m y el factor de calidad de la micropalanca utilizada era 300.

Los resultados de estos experimentos aparecen en la figura 5.2a y 5.2b. En ellas se puede apreciar la existencia de dos ramas separadas, una para el régimen de interacción repulsivo y otra para el atractivo.

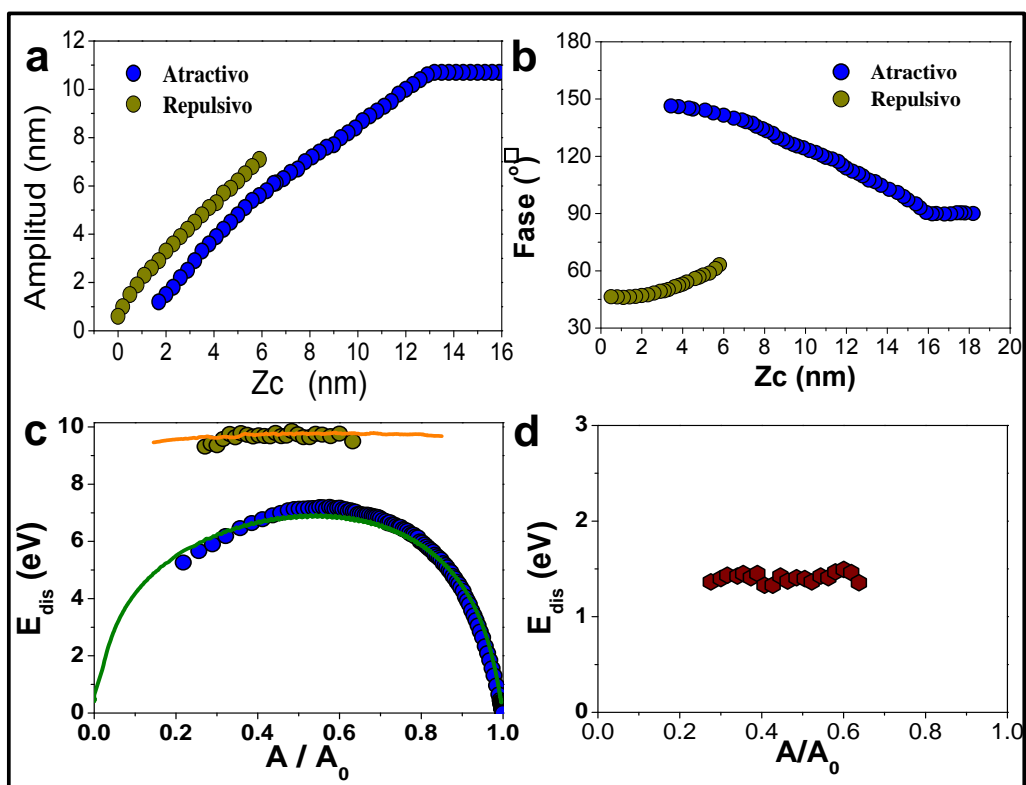


Figura 5.2. Curvas de disipación dinámica obtenidas a partir de las curvas experimentales de amplitud y fase frente a distancia. (a) Curva experimental de la amplitud de oscilación. (b) Curva experimental de fase frente a distancia obtenida a la vez que la curva de amplitud. (c) Dependencia de la energía disipada con la amplitud de oscilación normalizada. Los datos experimentales representados mediante círculos son reproducidos fielmente por las simulaciones numéricas que aparecen como líneas continuas. (d) Energía disipada por las fuerzas repulsivas de corto alcance obtenida experimentalmente.

Tal y como se vio en el capítulo tres, el uso de la ecuación (3.6) permite convertir los datos experimentales de amplitud y fase en curvas de disipación en función de la amplitud normalizada.

$$E_{dis} = \frac{\pi k A_0^2}{Q} A_n [\text{sen}\phi - A_n] \quad 5.1$$

La curva de disipación obtenida a partir de los datos experimentales se muestra en la figura 5.2c, donde se han representado los datos experimentales mediante círculos. En ella aparece claramente una diferencia entre los valores de energía disipada en un régimen o en otro ya que el área de la integral de la fuerza respecto a la distancia es mayor para el régimen repulsivo que para el atractivo.

La forma característica de las curvas de disipación experimentales permite, tal y como se ha mostrado en el capítulo anterior, identificar los procesos de disipación que tienen lugar en el experimento. En el caso del régimen atractivo la curva muestra el comportamiento de los procesos de disipación debidos a la adhesión de largo alcance. La curva de disipación del régimen repulsivo no muestra rastros de viscosidad y presenta contribuciones tanto de la adhesión de largo alcance como de la de corto alcance.

Por tanto, a la hora de calcular la energía disipada durante el contacto, no basta con obtener la diferencia entre la disipación de energía encontrada experimentalmente para cada régimen ya que también hay que tener en cuenta que la energía disipada debido a la fuerza atractiva no es la misma en el régimen atractivo que en el repulsivo (ver figura 5.3). Para realizar el cálculo de esta diferencia de disipación debida a las fuerzas de largo alcance, es necesario hacer uso de simulaciones numéricas que reproduzcan los resultados experimentales y nos den información extra sobre la disipación de energía. Estas simulaciones, además, nos permitirán comprobar las fuerzas que provocan los procesos de disipación en cada régimen.

5.4 Simulación de medios continuos de la interacción punta-muestra

Las curvas experimentales mostradas en la figura 5.2c pueden ser reproducidas en ambos regímenes mediante simulaciones numéricas basadas en el modelo de masa puntual descrito en los capítulos precedentes y en el que se incluyen las fuerzas de interacción de largo y corto alcance definidas por el modelo DMT. Los resultados de las simulaciones numéricas se muestran junto a la curva de disipación experimental de la figura 5.2c. En ella las simulaciones de la disipación en los dos regímenes se representan por medio de líneas, verde en el caso atractivo y naranja en el repulsivo. Los parámetros

utilizados en las simulaciones para reproducir los resultados experimentales fueron los siguientes: $E=170$ GPa y 60 GPa para el silicio y el T6 respectivamente, $\beta=3$, $H=10^{-19}$ J, $R=7$ nm, $\gamma_i=50$ mJ/m², $\Delta\gamma=7$ mJ/m². Los valores de k , Q y A_0 utilizados fueron los mismos que en el experimento. Vale la pena recalcar que una vez fijados los parámetros de simulación, el modelo es capaz de reproducir de forma independiente las dos curvas de disipación, tanto en el régimen atractivo como en el repulsivo.

El perfil de la fuerza teórica que explica las curvas de disipación experimentales y que produce las curvas de disipación numéricas se ha representado en la figura 5.3. La histéresis que se observa es la producida entre el movimiento de acercamiento de la punta y el de alejamiento durante una oscilación. Esta histéresis da lugar a la disipación que es calculada mediante la integral de la fuerza de interacción, tal y como se describe en la ecuación (3.7). Visualmente la disipación está asociada con el área entre la curva de acercamiento y la de alejamiento.

$$E_{dis} = \left| \oint \bar{F}_i \cdot d\bar{z} \right| \quad 5.2$$

Estas simulaciones y grado de acuerdo con los resultados experimentales permiten confirmar la identificación de los procesos de disipación que tienen lugar en los diferentes regímenes. Como se había adelantado por el estudio de la forma de las curvas de disipación dinámica, la disipación en el régimen atractivo es producida por la histéresis en la fuerza de largo alcance, mientras que en el régimen repulsivo la disipación tiene contribuciones tanto de la fuerza de largo alcance cuando la punta se encuentra separada de la superficie como de la adhesión que se produce en el contacto, siendo la histéresis en la adhesión el mecanismo de disipación dominante a corto alcance.

La distancia mínima alcanzada por la punta en un ciclo de oscilación y su amplitud influyen de forma determinante en la energía disipada en ese ciclo ya que determinan el rango de fuerzas que va a explorar la punta en su oscilación, marcando los extremos de su movimiento (d_{min} , $d_{min}+2A$) y acotando la integral. Como se vio en el tercer capítulo de este trabajo, la forma de las curvas de distancia mínima en función de la amplitud normalizada guarda una gran relación con las curvas de disipación.

En la figura 5.3d se han representado, para los dos regímenes de interacción, las distancias mínimas alcanzadas por la punta para cada amplitud normalizada. En ella se puede observar que en el régimen atractivo, el mayor acercamiento se produce cuando la punta se encuentra a 3 \AA sobre la superficie mientras que en el repulsivo la punta penetra 1.4 \AA en el T6.

En el régimen repulsivo, la punta explora todo el perfil de la fuerza mostrado en la figura 5.3a, desde las zonas alejadas de la superficie hasta penetrar esos 1.4 \AA en ella de forma que recorre la región de fuerzas atractiva y repulsiva por lo que la energía

medida experimentalmente tiene contribuciones de ambos procesos de disipación, debidos a fuerzas de largo y corto alcance. En el régimen atractivo solo explora la región de fuerzas atractiva y como mucho acaba acercándose hasta 3 Å, explorando la fuerza representada en la figura 5.3b por lo que solo aporta información parcial sobre el proceso de disipación debido a la fuerza de largo alcance. El resto de la región hasta el contacto permanece inexplorada en el régimen atractivo. Esta región aparece sombreada en marrón en la figura 5.3c.

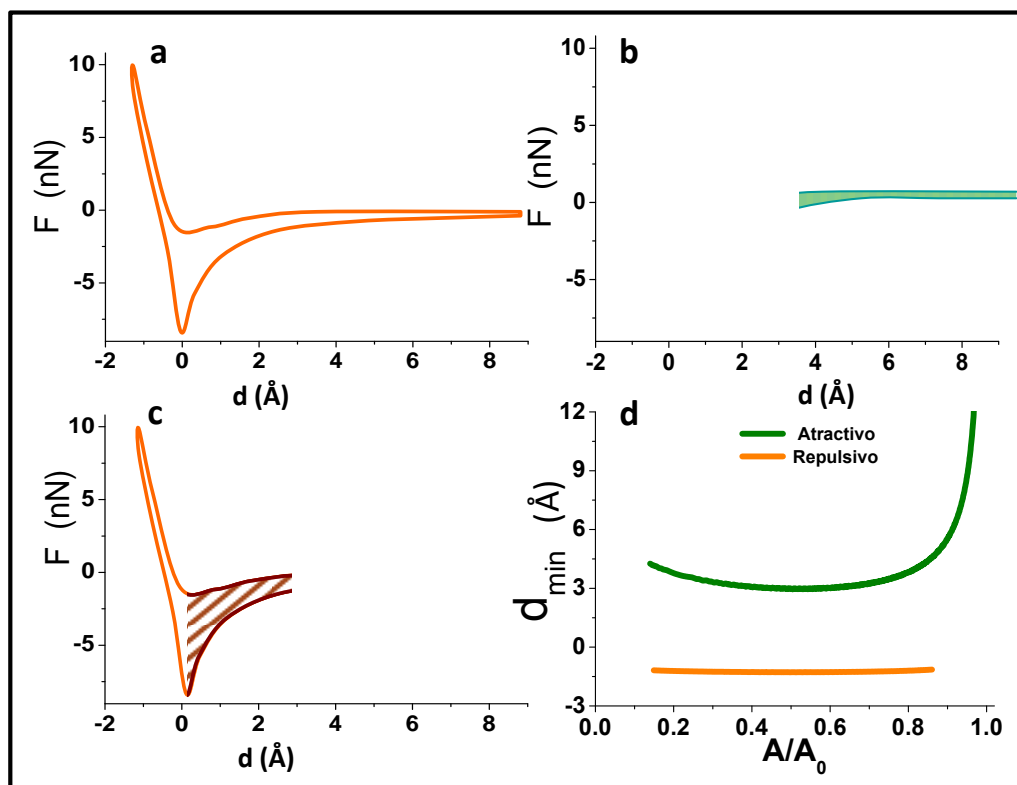


Figura 5.3. Resultados de las simulaciones numéricas de mecánica de medios continuos que reproducen los resultados experimentales (figura 5.2c). (a) Fuerza de interacción en función de la distancia cuando el AFM opera en régimen repulsivo. (b) Fuerza de interacción en régimen atractivo. (c) Curva de fuerza que muestra sombreada en marrón la diferencia entre los dos regímenes. (d) Distancias mínimas en función de la amplitud normalizada para cada régimen.

Para calcular la energía disipada únicamente por las fuerzas repulsivas de corto alcance, la que se produce una vez que la punta ha entrado en contacto con la superficie (desde 0 a -1.4 Å) pueden emplearse dos métodos. El primero es utilizar las simulaciones numéricas y calcular directamente el valor de la energía disipada integrando la fuerza entre la superficie y la profundidad de penetración alcanzada (1.4 Å). En el segundo método, la disipación producida por fuerzas repulsivas se calcula al

restar los valores de disipación obtenidos experimentalmente en el régimen atractivo y los del área sombreada obtenidos por medio de las simulaciones a los del régimen repulsivo.

Los dos métodos arrojan un mismo valor para la disipación de energía producida durante el contacto lo que indica lo robusto del método y remarca el excelente acuerdo existente entre los experimentos y las simulaciones numéricas. En la figura 5.2d se muestran los valores obtenidos de energía disipada por medio del segundo método en función de la amplitud normalizada. El valor encontrado es de 1.4 eV y no cambia apenas a lo largo de la curva ya que la profundidad de penetración en el régimen repulsivo es prácticamente constante con la amplitud normalizada (figura 5.3d). El valor estimado del error en la medida, siendo conservadores y viene determinado fundamentalmente por los errores experimentales de la amplitud y la fase.

Por medio de las simulaciones numéricas se ha comprobado que la histéresis en la adhesión de corto alcance es el mecanismo que explica, desde el punto de vista de la mecánica de medios continuos, la disipación durante el contacto en los experimentos realizados. El siguiente paso es comparar los resultados experimentales y las simulaciones de medios continuos con simulaciones de primeros principios para encontrar los mecanismos atómicos y moleculares responsables de esta disipación que se produce durante el contacto.

5.5 Simulaciones atómicas con métodos de primeros principios.

Los cálculos realizados mediante las simulaciones de primeros principios fueron llevados a cabo por el doctor Wojciech Kaminski en el grupo dirigido por Rubén Pérez en el departamento de física de la materia condensada de la universidad autónoma de Madrid [167] y están basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) que es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en el que el parámetro a optimizar es el funcional que relaciona la distribución de densidad electrónica con la energía del sistema. Para llevarlas a cabo utilizaron el código FIREBALL [181] que implementa la DFT y está diseñado para trabajar con simulaciones de gran tamaño y ofrece un balance entre precisión y eficiencia muy favorable siempre que se escojan los parámetros básicos de forma cuidadosa [182].

Los cálculos de primeros principios fueron desarrollados dentro de la aproximación de densidad local (LDA) para el funcional de las energías de intercambio y correlación electrónicas [183]. El marco teórico definido por DFT-LDA, permite obtener las fuerzas químicas de corto alcance. Las interacciones de largo alcance tipo Van der Waals no fueron incluidas en los cálculos por su escasa incidencia en el corto alcance.

Las fuerzas de corto alcance son obtenidas para cada valor de la distancia entre la punta y la muestra durante un ciclo de aproximación y alejamiento de la punta respecto de la muestra.

La figura 5.4a muestra dos curvas de fuerza extendiéndose desde el contacto hasta una profundidad de penetración de 2\AA , calculadas a 300 K con la punta situada sobre un átomo de azufre y sobre un hueco entre las moléculas. Las curvas dependen de si la punta se está acercando o alejando, de la temperatura y de la posición de la punta respecto de las moléculas de T6. Aunque la energía es disipada de forma diferente en función de la posición de la punta, el valor total de la disipación producida durante el ciclo es muy parecido (0.14 eV y 0.16 eV).

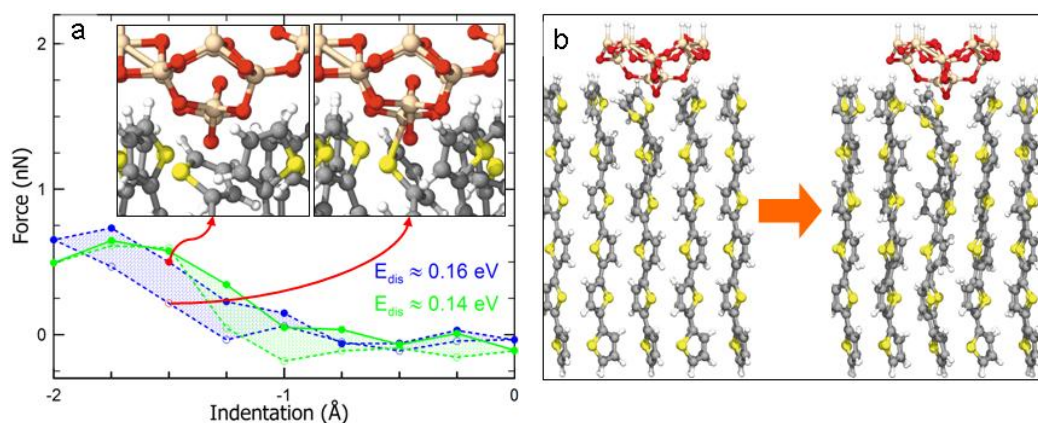


Figura 5.4. (a) Curvas de fuerza frente a distancia para dos posiciones de la punta respecto a los átomos de T6. Los recuadros muestran la reorganización atómica que se produce ante el avance de la punta situada sobre un átomo de azufre. (b) Vista lateral de la punta interactuando con las moléculas de T6 a 0 K a la izquierda y a 300 K a la derecha.

Los mecanismos de deformación encontrados mediante las simulaciones son locales y producen distorsiones importantes solamente en las moléculas cercanas a la punta tal y como se observa en las figuras 5.1 y 5.4. Las moléculas son capaces de acomodar la carga a través de la compresión de los enlaces moleculares, la rotación de subunidades de tiofeno (figura 5.4b derecha) y al plegamiento de zonas de la cadena.

La competencia entre los modos de plegamiento es crucial para entender el comportamiento del sistema a temperatura ambiente ya que a 0 K estos modos no están activos (figura 5.4b izquierda). A 300 K, estos modos son muy eficaces a la hora de reducir las fuerzas de interacción repulsivas en las primeras etapas del ciclo de aproximación de la punta.

La histéresis mostrada por las simulaciones puede ser explicada en términos de las diferentes configuraciones moleculares metaestables que el sistema puede adoptar

para una misma distancia entre la punta y la muestra. Los recuadros de la figura 5.4a muestran las coordenadas atómicas promediadas térmicamente para la misma distancia entre punta y muestra pero uno en el medio ciclo de aproximación y el otro en el de alejamiento.

Aunque el sistema tiene una única superficie de energía potencial para cada distancia entre la punta y la muestra (proceso reversible estructuralmente), esta presenta, separados por barreras de energía, diversos mínimos locales respecto a la posición de los átomos, y como la posición *observable* de los átomos depende del semiciclo en el que se esté, se produce una histéresis en la fuerza que provoca la disipación medida. Esta histéresis está relacionada con la creación de enlaces cuando la punta se aproxima y el comportamiento adhesivo que estos provocan al retirarse la punta.

Para relacionar las medidas obtenidas experimentalmente con las simulaciones *ab initio*, es necesario comprobar que la medida de la disipación de energía en uno y otro sistema concuerda y es coherente. Para ello ha de compararse la profundidad de penetración utilizada y la disipación obtenida en función del área de contacto.

Las simulaciones *ab initio* no se realizaron para la profundidad de penetración encontrada en el régimen repulsivo mediante las simulaciones de medios continuos (1.4 Å) ya que hay una cierta incertidumbre respecto a la colocación del inicio del contacto entre la punta y la muestra por la diferencia existente entre la descripción real de la superficie realizada en las simulaciones *ab initio* y la definida por una superficie plana de la mecánica de medios continuos. No obstante, si se considerara esta profundidad de penetración, la energía disipada cuando la punta está sobre el átomo de azufre no sufre cambios y los que se producen cuando la punta está sobre el hueco son pequeños y no hay un cambio cualitativo en la magnitud de la disipación producida ni en el mecanismo molecular responsable de esta.

El área de contacto de la punta simulada mediante cálculos de primeros principios en el punto de 2 Å de penetración resulta ser de 0.4 nm² ya que el radio de contacto en ese momento resultó ser de 3.5 Å. El área de contacto de la punta del microscopio puede calcularse por medio de la teoría de medios continuos a partir de los datos del radio de la punta (R) y la profundidad de penetración (δ).

$$A = \pi r_c^2 = \pi \delta R \quad 5.3$$

Utilizando los valores de R y δ obtenidos en las simulaciones de medios continuos (7 nm y 1.4 Å respectivamente), el área de contacto es de 3.1 nm². Éste área es mucho más grande que la obtenida anteriormente para el contacto molecular definido en las simulaciones de primeros principios.

No obstante, y dado que los mecanismos de deformación están muy localizados y la disipación de energía es muy parecida en las diferentes posiciones de la punta, podemos considerar la punta macroscópica como un conjunto de pequeños contactos moleculares ya que las puntas no tienen una superficie perfectamente lisa. Al promediar los valores de energía se pueden describir los datos experimentales obtenidos mediante las simulaciones aunque el final de la punta sea amorfo. Al dividir las áreas de contacto se obtiene que la punta macroscópica es equivalente a 8 contactos moleculares (ver figura 5.5).

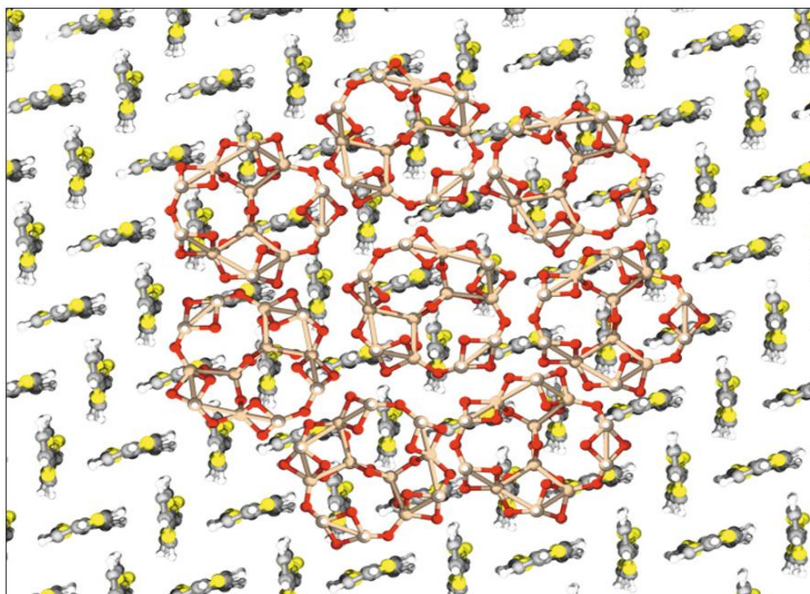


Figura 5.5. Representación desde el punto de vista atómico del área de interacción de la punta del microscopio con la superficie de T6, deducida a través de los experimentos y las simulaciones de mecánica de medios continuos, en función de las puntas de silicio utilizadas en las simulaciones de primeros principios.

Con esta relación ya se pueden comparar las medidas de energía disipada obtenidas mediante los experimentos y las simulaciones de medios continuos y las obtenidas mediante las simulaciones de primeros principios. El resultado muestra un buen acuerdo ya que la energía disipada por 8 contactos moleculares es de 1.2 eV frente a los 1.4 eV encontrados anteriormente para los experimentos y las simulaciones de medios continuos.

5.6 Conclusiones.

Se han estudiado las deformaciones mecánicas y los mecanismos atómicos responsables de la disipación de energía observada en la toma de imágenes de moléculas de T6 con un AM-AFM.

El contraste de fase observado en las moléculas de T6 puede ser explicado por la existencia de procesos reversibles de reorganización atómica y molecular. Estos procesos involucran diferentes posiciones de equilibrio para los átomos que interactúan con la punta durante los ciclos de aproximación y alejamiento.

La presencia de barreras de energía entre los mínimos locales hace que la configuración del sistema para una distancia entre la punta y la muestra dada dependa de la dirección en que se mueve la punta.

Los procesos individuales aplican fuerzas del orden de 1 nN por lo que no se producen deformaciones irreversibles en la estructura de las cadenas de T6.

Capítulo 6: Reconstrucción práctica de la interacción punta-muestra en AM-AFM.

En el presente capítulo se estudian tres de los métodos existentes para la recuperación de la fuerza de interacción a partir de magnitudes experimentales como la fase y la amplitud de oscilación. La idoneidad de los métodos se ha evaluado mediante simulaciones numéricas teniendo en cuenta diferentes situaciones experimentales posibles. Las propiedades de la micropalanca determinan la interacción entre la punta y la muestra y afecta en gran medida no solo al error con el que la fuerza de interacción es reconstruida si no a la forma en que esta reconstrucción es realizada. Un estudio realizado variando las propiedades de dichas micropalancas permite obtener información sobre la forma en que interaccionan la punta y la superficie y la máxima resolución disponible. Usando la fuerza reconstruida en diversos experimentos sobre oro se demuestra la validez de la teoría y se establecen unos rangos de valores para las propiedades de las micropalancas que permiten incrementar la interacción y aumentar la resolución del microscopio.

6.1 Introducción. Necesidad de obtener la fuerza de interacción. Contexto histórico.

Desde el inicio de la microscopía de fuerzas, conocer la forma y magnitud de la fuerza de interacción entre la punta y la muestra ha sido siempre de gran interés ya que permite obtener, de forma cuantitativa, información directa sobre las propiedades de los materiales y su comportamiento. Otros aparatos permiten obtener información sobre alguna de las propiedades de los materiales como las estudiadas por la reología, pero, dada la versatilidad del AFM, su precisión y la gran variedad de fuerzas de interacción que puede medir, las propiedades de las que se puede obtener información mediante la microscopía de fuerzas no son solo propiedades mecánicas sino que abarcan un gran número de campos de interés: propiedades magnéticas y eléctricas, fuerzas de enlace químico, hidrofobicidad, mecanismos moleculares, interacciones de largo alcance, etc.

En los primeros microscopios de fuerza, la obtención de la fuerza de interacción a partir de las magnitudes experimentales era inmediata pues se trabajaba con la punta de la micropalanca quieta sobre la muestra, sin oscilar, generalmente en lo que hoy se conoce como modo de contacto, o con la punta sobre la superficie. Con esta disposición, la medida de la deflexión de la micropalanca es directamente proporcional a la fuerza ejercida sobre ella y esta puede ser calculada mediante la ley de Hooke (ecuación 2.2).

La forma de obtener la fuerza de interacción en función de la distancia entre la punta del microscopio y la superficie era mediante una curva de fuerza en la que, tal y como se vio en el primer capítulo, se aproxima la punta a la superficie y se mide la deflexión de la micropalanca para cada distancia alcanzada.

Con la aparición de los modos dinámicos, el proceso de obtener la fuerza de interacción a partir de magnitudes medibles experimentalmente se vuelve conceptualmente mucho más complejo ya que estas magnitudes dependen de la fuerza de interacción pero a través de una oscilación y solo reflejan la interacción promediada sobre varios ciclos de oscilación, no la fuerza instantánea.

Cuando se conoce la fuerza que gobierna el movimiento de la micropalanca en un experimento, la trayectoria de esta puede ser calculada numéricamente por medio de la integración de la ecuación de movimiento. El problema inverso de obtener la fuerza en la punta a partir de medir la trayectoria de esta es, conceptualmente, tan sencillo como el de calcular la trayectoria con una fuerza conocida: Solo hay que aplicar la ecuación de movimiento a la trayectoria experimental y eliminar las fuerzas conocidas. Este proceso requiere medir la deflexión de la micropalanca a velocidades de muestreo mayores que la frecuencia de resonancia de la micropalanca [112, 116, 152, 184-186] por lo que es necesario utilizar unidades especiales acopladas al microscopio y se genera una gran cantidad de datos que han de ser procesados posteriormente a la realización del experimento. Este método de obtención de la fuerza de interacción no es aún un método muy popular debido al largo y engorroso tratamiento de los datos que es necesario hacer.

El desarrollo de expresiones analíticas que permitan la obtención de la fuerza de interacción en función de la distancia a partir de las medidas experimentales fue durante muchos años un problema abierto dentro de la microscopía de fuerzas limitando el uso cuantitativo de esta técnica.

Las primeras expresiones para la inversión de la fuerza fueron realizadas para el microscopio de fuerzas modulado en frecuencia en el caso simplificado de utilizar amplitudes muy grandes [21] o amplitudes muy pequeñas [146, 187]. Para disponer de una fórmula que pudiera utilizarse con una amplitud arbitraria hubo que esperar a los trabajos realizados en 2004 por John Sader y Susan Jarvis [139, 188, 189].

6.2 Modelos propuestos en la literatura para la reconstrucción de la fuerza en AM-AFM.

En AM-AFM se han producido varios trabajos [141, 190] tratando de relacionar la fuerza de interacción con la amplitud y la fase medidas experimentalmente. Mientras algunas soluciones eran solo válidas, debido a sus aproximaciones, en casos concretos y para rangos de amplitudes determinados (amplitudes grandes o muy pequeñas) [191], Hendrik Hölscher obtuvo una fórmula [192] que si bien utiliza una aproximación para amplitudes grandes podía ser utilizada en muchas situaciones experimentales reales.

Utilizando un método similar al usado por Sader en el microscopio modulado en frecuencia, Lee y Jhe [193] encontraron sendas una expresión diferencial que permitía calcular la fuerza de interacción entre la punta y la superficie. Katan y sus colaboradores [194] han desarrollado recientemente otra fórmula al transformar la de Sader modificando sus variables para ponerlas en función de parámetros de la modulación en amplitud.

Hu y Raman [195] optaron por una aproximación diferente al problema y han publicado, también recientemente, un trabajo donde la fuerza es aproximada por una serie de polinomios de Chebyshev. Este método no muestra una solución para las fuerzas de interacción no conservativas.

6.3 Comparación entre modelos utilizando simulaciones numéricas.

Cada uno de los métodos que presentan soluciones para una amplitud más o menos arbitraria utiliza expresiones diferentes obtenidas a partir de distintos desarrollos. A la hora de querer utilizar alguno de los métodos existentes para obtener la reconstrucción de la fuerza de interacción como herramienta cuantitativa de medición de diferentes materiales es conveniente conocer cuál de ellos resulta más idóneo en las condiciones particulares de trabajo que tengamos.

6.3.1 Análisis preliminar.

Para realizar el análisis se han utilizado los cuatro métodos [192-195] mencionados anteriormente que proponen fórmulas para la inversión de la fuerza y que pueden ser utilizadas a amplitudes de oscilación arbitrarias.

Las fórmulas propuestas por los distintos métodos para reconstruir la parte conservativa de la fuerza aparecen en las ecuaciones (6.1), (6.3), (6.4) y (6.5)

correspondiendo respectivamente a los métodos desarrollados por Katan y colaboradores, Lee y Jhe, Hu y Raman, y Hölscher.

$$\text{I.} \quad F_{tc}(d) = 2k_c \int_d^\infty \left[\left(1 + \frac{A(u)^{1/2}}{8\sqrt{\pi(u-d)}} \right) \Omega(u) - \frac{A(u)^{3/2}}{\sqrt{2(u-d)}} \frac{d\Omega(u)}{du} \right] du \quad (6.1)$$

Con

$$\Omega(d) = \frac{\omega}{\omega_0} \left(1 + \frac{a_d}{A(d)} \cos(\phi(d)) \right)^{1/2} - 1 \quad (6.2)$$

$$\text{II.} \quad \sum_{k=0}^{\infty} \frac{A^{2k+1}(z_c + z_0)}{2^{2k+1} k! (k+1)!} \frac{d^{2k+1}}{dz} F_c(z_c + z_0) = -\frac{F}{2} \cos \phi(z_c + z_0) \quad (6.3)$$

$$\text{III.} \quad F_{tc}(d) = \sum_{n=0}^N C_n T_n(d) \quad (6.4)$$

$$\text{IV.} \quad F_{tc}(d) = -\frac{\delta}{\delta d} \int_d^{d+2A} \frac{L(z)}{\sqrt{z_c - d}} dz \quad (6.5)$$

Siendo

$$L = \frac{kA_0^{3/2}}{\sqrt{2}} \left[\frac{A \cos \phi}{A_0} - \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{\omega_0^2} \right] \quad (6.6)$$

Todos los métodos salvo el de Lee y Jhe hacen referencia a la reconstrucción de la fuerza en función de la distancia mínima entre la punta y la muestra en un ciclo de oscilación por lo que antes de poder utilizar las fórmulas se han de transformar los datos obtenidos experimentalmente ya que estos son obtenidos en función del desplazamiento del piezo y en relación con la posición de reposo de la micropalanca ($z_c + z_0$). El método de Lee y Jhe permite disponer de los datos experimentales directamente para realizar la obtención de la fuerza de interacción en función de esas mismas distancias.

Para comparar los distintos métodos es necesario suministrar a las fórmulas de inversión de la fuerza los datos de amplitud y fase en función de la distancia. Estos datos se obtendrían experimentalmente realizando curvas de fuerza (acercamiento y separación) sobre la superficie de la muestra. Numéricamente estos datos se obtienen a

través de la simulación de la dinámica del sistema bajo la acción de una fuerza de interacción conocida tal y como se mostró en el segundo capítulo de este trabajo.

La fuerza de interacción utilizada para la realización de las simulaciones numéricas fue una fuerza basada en un potencial de tipo Leonard-Jones.

$$F_{ic}(d) = \varepsilon\sigma\left(\frac{\sigma^4}{d^6} - \frac{1}{d^2}\right) \quad (6.7)$$

Donde ε es la profundidad del potencial, σ es la distancia (finita) a la que el potencial entre partículas es cero y d es la distancia entre partículas.

6.3.2 Test de prueba.

A partir de los valores numéricos de fase y amplitud es posible utilizar las ecuaciones (6.1), (6.3), (6.4) y (6.5) para reconstruir la fuerza de interacción dada por (6.7). Para poder comparar el rendimiento de los diferentes métodos se realizaron diversas simulaciones numéricas con diferentes amplitudes de oscilación libre (1, 5, 10 y 20 nanómetros) y se llevaron a cabo dos estudios del comportamiento de las reconstrucciones. En el primer estudio se quería comprobar la precisión de cada método de inversión mientras que el segundo hacía hincapié en el rendimiento del mismo y la cantidad de recursos que necesitaba a la hora de obtener una solución.

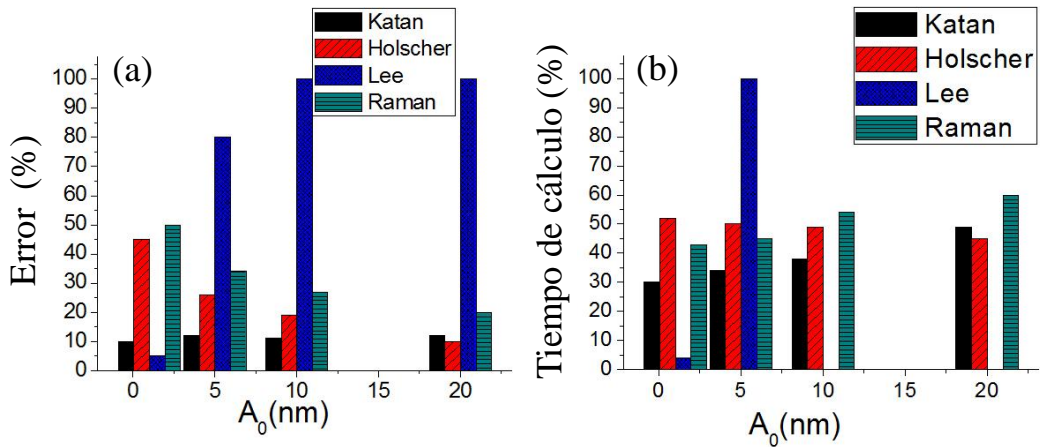


Figura 6.1. Resultado de las simulaciones numéricas realizadas utilizando los diferentes métodos de inversión de la fuerza de interacción. Los valores han sido normalizados teniendo en cuenta los valores máximos encontrados en las simulaciones. (a) Diferencia entre la fuerza reconstruida y la fuerza original. (b) Tiempo de cálculo necesario para obtener una solución dentro del error especificado.

En el primer caso, se resolvieron las ecuaciones de inversión utilizando un tiempo máximo para el cálculo de la reconstrucción de la fuerza y se midió la diferencia entre dicha fuerza reconstruida y la generada por la ecuación (6.7) que había sido la entrada al sistema. El resultado se muestra en la figura 6.1a y muestra la precisión de cada método para un tiempo de cálculo comparable. Este error entre la fuerza reconstruida y la original se obtuvo sumando el módulo de la diferencia entre ambas curvas para todo el rango de distancias. El resultado se ha normalizado en función del mayor error producido durante el estudio y que se corresponde con el de las soluciones del método de Lee y Jhe para amplitudes mayores de 5 nm.

El segundo estudio requirió fijar un valor de convergencia de la solución de forma que el máximo error entre la reconstrucción y la fuerza original estuviera fijado. En la figura 6.1b se representan los valores del tiempo de cálculo que ha necesitado cada algoritmo para llegar a una solución con la precisión deseada. En este caso, los valores han sido normalizados al tiempo de cálculo necesitado por el método de Lee y Jhe cuando la amplitud utilizada era de 5 nanómetros.

6.3.3 Discusión.

El comportamiento general de cada solución responde al método empleado en el desarrollo de las ecuaciones. Algunas soluciones emplean ecuaciones diferenciales, otras tienen ecuaciones integrales y en varias se utiliza el sumatorio de varios términos. La fuerza de interacción se calcula a partir de la distancia mínima en la mayoría de los métodos pero también se emplea la distancia de reposo de la micropalanca que es la distancia en función de la cual son tomadas las medidas experimentalmente.

Las soluciones basadas en la distancia mínima alcanzada por la punta en cada ciclo de oscilación en vez de en la distancia de reposo de la micropalanca se ha de realizar el paso intermedio de convertir la distancia a la que se han adquirido los datos (z_c) a distancia mínima ($d = z_c + z_0 - A$). Esto introduce un error que se incrementa en el momento en que el potencial de interacción sea muy pronunciado ya que en este caso, la trayectoria de la punta no describirá exactamente un seno como en la trayectoria armónica y la distancia mínima no vendrá dada por ($d = z_c + z_0 - A$).

De todas formas, el problema de los potenciales pronunciados es compartido por todos los métodos ya que todos están basados en la aproximación armónica y aunque son capaces de reconstruir fuerzas con gradientes del orden de la dureza de la micropalanca, con gradientes mayores, una diferencia en la disipación puede llevar a un cálculo erróneo de la fuerza conservativa y viceversa.

El método de Lee y Jhe muestra una ecuación diferencial con un sumatorio infinito de términos con las derivadas enésimas de la fuerza interacción. Para valores pequeños de la amplitud libre (0.5 nm) solo es necesario un término para obtener con

gran precisión la reconstrucción de la fuerza original. Para amplitudes del orden de los 2 nanómetros, es necesario utilizar cinco términos para tener una reconstrucción perfecta. Cuanto mayor es la amplitud utilizada, mayor es el número de términos que es necesario utilizar en la ecuación para obtener la mayor precisión y por tanto, mayor es el tiempo de cálculo invertido. El número de términos necesario para obtener una reconstrucción óptima depende no solo de la amplitud libre, sino que también influyen el perfil de la fuerza misma y los parámetros de la punta y el material. Cuando es necesario utilizar varios términos (14-16) la solución empieza a presentar un comportamiento oscilatorio que empeora con el aumento de los términos utilizados y no acaba por converger a la fuerza original. En estos casos, la última solución encontrada no oscilatoria con el mayor número de términos es la más precisa, pero puede distar bastante de la precisión requerida e impide utilizar el método para calcular de forma precisa la fuerza de interacción cuando se emplean amplitudes libres mayores de 5-7 nanómetros y en condiciones experimentales normales. Por este motivo, en la figura 6.1b, no se muestran resultados para las amplitudes de 10 y 20 nanómetros ya que la solución encontrada no se ajustaba al error permitido.

Aunque el método pierde precisión con el aumento de la amplitud libre es, con bastante diferencia, el mejor cuando se emplean amplitudes de oscilación pequeñas ya que la precisión es altísima y necesita muy poco tiempo de cálculo ya que es una ecuación diferencial con derivadas de ordenes bajos y pocos términos.

La solución de Hu y Raman también utiliza una suma de términos, en este caso una suma finita de polinomios de Chebyshev. Este método funciona para una amplitud arbitraria pero necesita del orden de 40 términos para obtener la fuerza de interacción con una precisión razonable aunque generando una curva ondulada.

Al desarrollar el algoritmo de inversión de la fuerza, Hölscher utilizó una aproximación para amplitudes grandes aduciendo que las amplitudes generalmente utilizadas en AM-AFM eran considerablemente más grandes que el rango de interacción de la fuerza. Consecuentemente, esto hace que la fuerza de interacción sea prácticamente nula en el rango de integración de la mitad superior del ciclo de oscilación. Esta aproximación produce una subestimación de la fuerza de interacción cuando el gradiente de la fuerza es suficientemente grande o la amplitud libre de la micropalanca es pequeña. En un experimento típico de AM-AFM, la aproximación de gran amplitud hace que para amplitudes menores de 10 nanómetros, el método minusvalora la fuerza de interacción. Esto puede observarse en la figura 6.1 ya que los resultados para el método mejoran en relación con los otros cuanto mayor es la amplitud libre utilizada.

El método elaborado por Katan y colaboradores, utiliza la fórmula de Sader y Jarvis empleada en FM-AFM pero calculando el desplazamiento de frecuencias relativo y la función de disipación a partir de parámetros y variables propias de la modulación en

amplitud. La presencia de una derivada dentro de la integral que conforma la ecuación de inversión incrementa en gran medida el ruido de alta frecuencia que pudiera haber.

Para amplitudes inferiores a 2 nanómetros, la solución dada por Lee y Jhe es más precisa que la de Katan y necesita menos tiempo de cálculo. Al aumentar la amplitud libre, el método de Katan puede reconstruir perfectamente la señal original mientras que el de Lee y Jhe necesita más términos y para un tiempo de cálculo similar su resultado es menos preciso. Para valores de amplitud libre superiores a 20 nanómetros, el algoritmo de Hölscher presenta unos resultados un poco mejores que los de Katan tanto en tiempo como en precisión.

No obstante, aunque a amplitudes pequeñas y grandes otros métodos obtienen mejores resultados, el algoritmo elaborado por Katan y colaboradores presenta el mejor comportamiento general si tenemos en cuenta todas las amplitudes utilizadas. Por este motivo es el método idóneo para obtener la reconstrucción de una fuerza de interacción sin importar la amplitud de oscilación libre utilizada y como método general.

6.3.4 Reconstrucción numérica y auto consistencia de la solución.

Para comprobar la auto consistencia de los procedimientos numéricos empleados anteriormente, se muestra en la figura 6.2 los resultados de dos reconstrucciones realizadas mediante el algoritmo de Katan expuesto en la ecuación (6.1) para dos fuerzas de interacción diferentes. En las simulaciones se ha introducido un ruido térmico que produce una simulación ruidosa de las medidas numéricas de amplitud y fase. Para reducir el ruido en la inversión de la fuerza, se ha procedido a ajustar sendas funciones *smooth* a estos datos de amplitud y fase de forma que sean estas funciones las que se introduzcan en la ecuación (6.1). Las pequeñas discrepancias entre la fuerza reconstruida y la señal original son más pequeñas que el ruido introducido en el experimento y pueden ser debidas a las diferencias entre las funciones *smooth* y los datos numéricos de amplitud y fase.

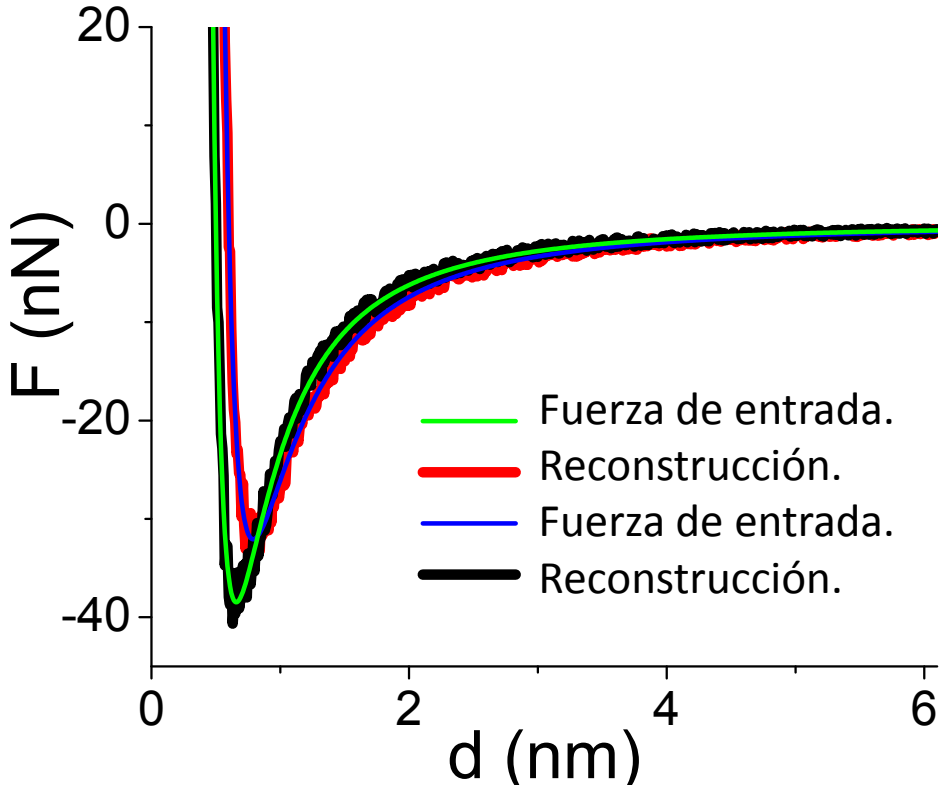


Figura 6.2. Fuerzas reconstruidas (curvas negra y roja) a partir de los datos de amplitud y fase obtenidos a través de la simulación numérica de la dinámica del sistema sometido a dos fuerzas conocidas también representadas (curvas verde y azul respectivamente).

6.4 Reconstrucción de una fuerza de largo alcance a partir de datos experimentales.

Las reconstrucciones de la fuerza obtenidas a partir de los datos de amplitud y fase generados por las simulaciones numéricas presentan un acuerdo más o menos perfecto entre la señal reconstruida y la original debido a la ausencia de ruido y por el hecho de utilizar todas las soluciones posibles a la ecuación de movimiento. En el caso de los experimentos reales en AM-AFM, a parte del ruido en las medidas experimentales ha de tenerse en cuenta el número finito de estos datos y la presencia del salto entre las soluciones pertenecientes a un régimen de oscilación u otro.

Los métodos de Hölscher y Katan emplean ecuaciones integrales lo que implica que el rango finito de distancias utilizado en un experimento real puede ser una fuente importante de error a la hora de calcular la inversión de la fuerza. Para corregir este error, los valores de amplitud y fase deberían extenderse hasta distancias infinitas. En la

práctica, los datos experimentales han de tomarse empezando el proceso de aproximación desde una distancia, al menos cinco veces el valor de la amplitud libre y se han de capturar el mayor número de puntos posibles.

La discontinuidad en los datos experimentales debida al cambio de régimen ocasiona numerosos inconvenientes en los procedimientos de inversión de la fuerza de interacción. Por un lado, los métodos numéricos utilizados para aplicar las ecuaciones han de aplicar condiciones de contorno diferentes para las dos ramas de datos provocando un aumento del error en la rama repulsiva que es la que provoca unas condiciones más abruptas. Además, el salto de régimen hace que no todos los valores de la fuerza de interacción sean explorados ocasionando un hueco en la curva de fuerza reconstruida. Este hecho aumenta en el caso de los métodos que utilizan la distancia mínima como referencia para obtener la fuerza ya que el cambio de régimen implica un cambio de amplitud y al pasar los valores de amplitud y fase, tomados a la distancia de reposo de la micropalanca, a estar en función de la distancia mínima ($d = z_c + z_0 - A$), estos se desplazan en d lo que haya variado la amplitud entre los dos regímenes. El error experimental en la amplitud añade más incertidumbre al cálculo de la distancia mínima necesario para la reconstrucción de la fuerza.

Este aumento del error en el régimen repulsivo, unido al mayor ruido existente en los valores de fase para este régimen (ver figura 6.4), y la imposibilidad de reconstruir todos los valores de la interacción después del salto entre regímenes hace que la aplicación de los algoritmos de inversión sea más precisa en el régimen atractivo. En este régimen la punta no toca la superficie o lo hace de forma intermitente por lo que el conocimiento exacto de la fuerza de interacción puede dar información sobre características de los materiales como la constante de Hamaker y propiedades magnéticas, eléctricas o de hidrofobicidad. En este régimen es posible aplicar fuerzas muy pequeñas sobre las superficies por lo que es muy utilizado a la hora de observar muestras biológicas que pueden ser destruidas si se aplican fuerzas mayores [46].

Para reconstruir la fuerza de interacción en puntos alejados de la superficie y evaluar el tipo de interacción presente se realizaron diversas curvas de fuerza sobre una superficie de oro. La punta de la micropalanca también fue recubierta con oro y tanto las muestras y el recubrimiento empleados en todo el capítulo como los experimentos realizados en el presente apartado fueron llevados a cabo por Elena Tomás del instituto de microelectrónica de Madrid. Los parámetros experimentales utilizados fueron los siguientes: $A_0 = 12.6$ nm, $k = 5.8$ N/m, $Q = 260$, $\omega_0 = 106.615$ kHz.

El método de inversión utilizado fue el desarrollado por Katan y colaboradores. Aunque se tomaron diversas curvas en puntos diferentes de la muestra de oro, La amplificación del ruido impide que se pueda hacer una comparación entre las distintas curvas individuales ya que las diferencias entre ellas se pierden generalmente en el ruido.

Una de estas reconstrucciones se muestra en la figura 6.3. Ajustando los datos experimentales a una curva de tipo Van der Waals se puede observar que el acuerdo es perfecto. Esto indica que la única fuerza de interacción presente es la fuerza de Van der Waals permitiendo la obtención cuantitativa de alguna de las propiedades del material. En este caso concreto, los valores de ajuste encontrados permiten establecer un valor para el producto del radio de la punta y la constante de Hamaker determinado por el parámetro de ajuste que aparece en la figura 6.3 como a . Los resultados experimentales arrojan un valor para este producto de $21.5 \cdot 10^{-20}$ Jnm que está en buen acuerdo con el valor nominal de la punta utilizada (1 nm) y el de la constante de Hamaker para el sistema oro-aire-oro ($25 \cdot 10^{-20}$ J) [103]. La discrepancia puede deberse a la presencia de *nanoasperezas* que hagan la punta más afilada localmente o por el efecto de una cobertura insuficiente de la punta de silicio con el oro.

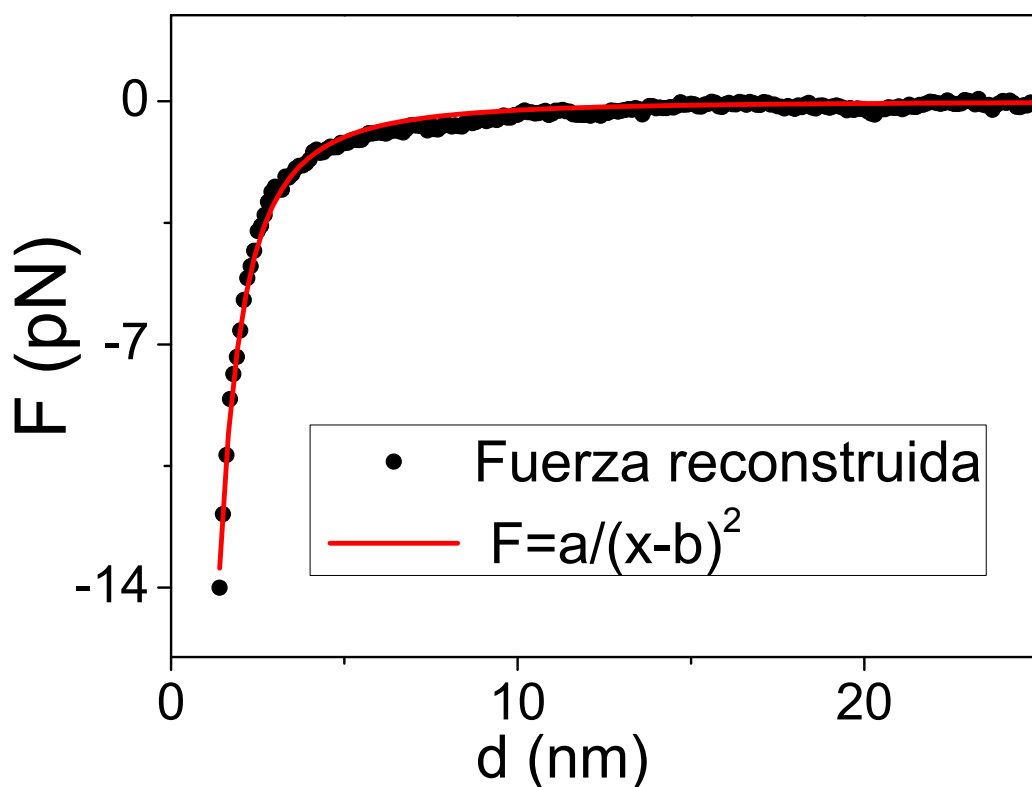


Figura 6.3. Fuerza de la interacción de largo alcance (círculos negros) entre una superficie de oro y una punta recubierta de oro, reconstruida a partir de los datos experimentales de amplitud y fase. En rojo aparece el ajuste a una expresión de tipo Van der Waals.

Este tipo de ajuste puede permitir, aparte de la obtención de información cuantitativa sobre la constante de Hamaker, mediante el parámetro b la localización de la superficie en un experimento de AFM sin necesidad de realizar curvas de

acercamiento y alejamiento que hagan contacto con la superficie pudiendo dañarla o estropear la punta.

6.5 Aplicación práctica: Incremento de la sensibilidad del microscopio.

La inversión de la fuerza de interacción puede utilizarse para indagar en el mecanismo de salto entre los regímenes atractivo y repulsivo del microscopio de fuerzas en modulación de amplitud. Este mecanismo se ha estudiado en el segundo capítulo de este trabajo por medio de las curvas de resonancia. En este apartado se hará hincapié en la modificación de la distancia mínima punta y superficie en régimen atractivo y su efecto en la sensibilidad del microscopio.

6.5.1 Reconstrucción de una fuerza a partir de datos experimentales que presentan un salto entre el régimen atractivo y el repulsivo.

Sobre una muestra de oro similar a la descrita anteriormente, micropalancas recubiertas por oro y con el mismo microscopio que el utilizado en el aparato anterior se realizaron diversas curvas de fuerza sobre un mismo punto de la superficie que fueron promediadas. En el proceso de promediado, las curvas fueron alineadas asumiendo que el 5% de la variación de la amplitud respecto a la amplitud libre se producía a la misma separación. Los parámetros experimentales utilizados fueron los siguientes: $A_0=20$ nm, $k=20$ N/m, $Q=595$, $\omega_0=314.172$ kHz.

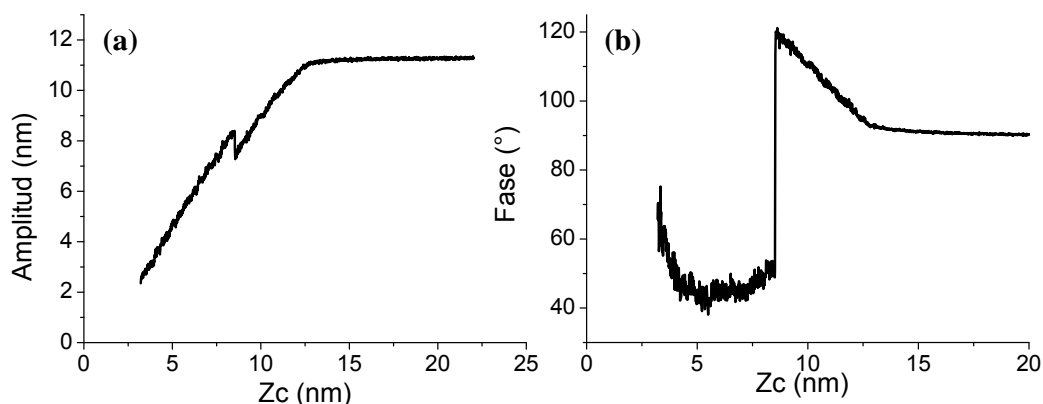


Figura 6.4. (a) Amplitud y (b) fase experimentales obtenidas sobre una superficie de oro mediante una punta de silicio recubierta con oro.

La figura 6.4 muestra los resultados experimentales de amplitud y fase obtenidos en una de dichas curvas de fuerza. En ella puede apreciarse el salto entre el régimen de baja amplitud o atractivo que gobierna el microscopio para separaciones

elevadas, y el régimen de alta amplitud o repulsivo que lo hace para valores más bajos. El ruido en los datos de fase de la rama repulsiva (valores de fase menores de 90°) puede verse que es sensiblemente mayor que en la rama atractiva (valores de fase mayores de 90°).

La reconstrucción de la fuerza realizada a partir del promedio de varias de estas curvas de fuerza puede verse en la figura 6.5. En ella se observa como el cambio entre el régimen atractivo y el repulsivo imposibilita la reconstrucción de los valores justo posteriores al salto. Esto imposibilita observar el comportamiento de la interacción en el punto de mayor fuerza atractiva pero permite obtener una visión clara de la fuerza de interacción sentida por la punta en el extremo inferior del ciclo de oscilación en el momento de producirse el salto (0.5 nN).

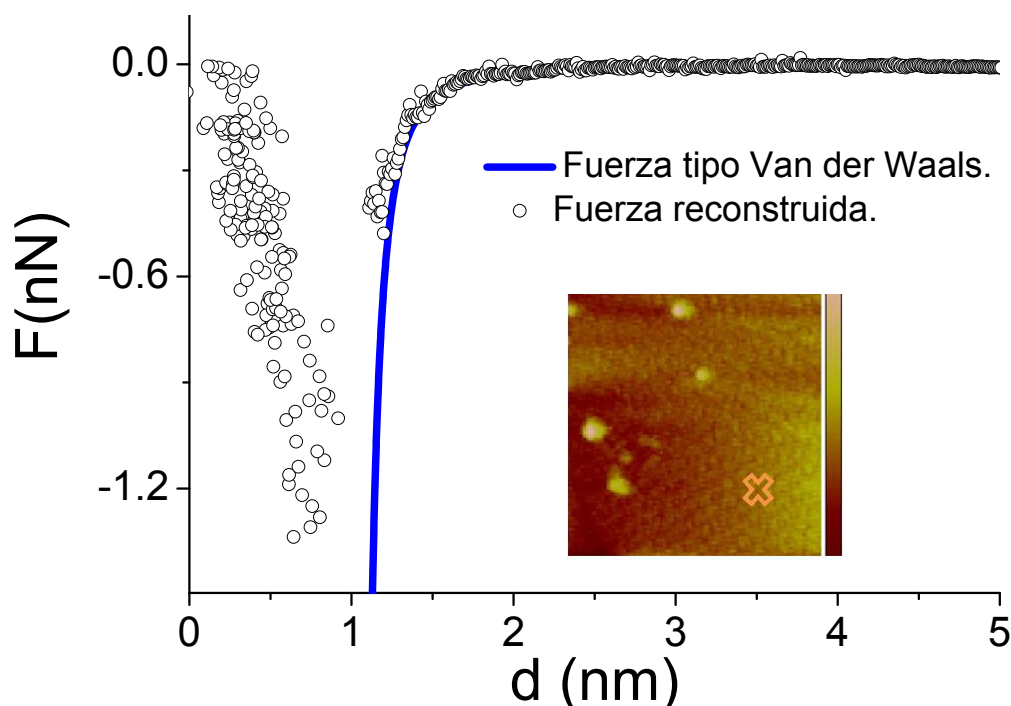


Figura 6.5. Reconstrucción de la fuerza de interacción entre una superficie de oro y una punta recubierta del mismo material a partir del promedio de diversas curvas de fuerza. La fuerza de Van der Waals ajustada como en la figura 6.3 aparece representada en azul. El recuadro pequeño muestra la superficie de oro estudiada y la zona exacta donde fueron realizadas las curvas de fuerza.

Si seguimos los valores de fuerza obtenidos en el orden en que fueron adquiridos, es decir, según se aproxima la punta a la superficie puede comprobarse como el valor de la fuerza es el mismo al inicio de la rama repulsiva y después, según se va a acercando la micropalanca a la muestra, esta fuerza aumenta para disminuir

posteriormente. Esto se debe a que al principio la punta penetra en la región de fuerzas repulsivas y según se van haciendo estas más grandes, la amplitud disminuye por lo que deja de penetrar tanto.

6.5.2 Sensibilidad y distancia mínima en el régimen atractivo.

Para incrementar la sensibilidad del AM-AFM al identificar diferentes materiales mediante la espectroscopia de fuerzas, el microscopio ha de trabajar donde el gradiente de la fuerza sea mayor y permita mayores diferencias de señal ante cambios composicionales en la muestra sujeto de estudio. Lo ideal sería utilizar amplitudes pequeñas oscilando cerca del mínimo de la fuerza de interacción (máxima fuerza atractiva) de forma que la mayor parte del tiempo de oscilación lo pase la punta en zonas con un fuerte gradiente y evitando que salte al contacto. La no linealidad intrínseca del funcionamiento del microscopio origina la existencia de dos posibles estados de oscilación y en la práctica esto ocasiona un salto entre las posibles soluciones. En numerosas situaciones experimentales este salto se produce antes de que la punta del microscopio haya podido explorar las zonas de mayor gradiente en el régimen atractivo, pasando a un régimen repulsivo en el que la punta se encuentra en contacto con la superficie y oscilando con una mayor amplitud.

Al cambiar de régimen no solo se entra en contacto con la muestra, lo que puede ocasionar deformaciones permanentes en el material o en la punta de la micropalanca, si no que esto suele indicar menores gradientes de fuerza y mayores amplitudes por lo que el tiempo en que la punta del microscopio se encuentra en las zonas de mayor gradiente es menor.

Modificar el punto de la curva de fuerza en el que se produce el salto entre los dos regímenes, retrasándolo, permitiría a la punta explorar las regiones de mayor gradiente aumentando la sensibilidad del microscopio. Retrasar el salto sería hacer que la distancia mínima alcanzada durante las oscilaciones en régimen atractivo fuera lo menor posible.

El efecto que producen los diferentes parámetros de un experimento en el salto aún no ha sido estudiado en su totalidad aunque existen numerosos trabajos que arrojan luz sobre el tema. La modificación del factor de calidad mediante el uso de *Q control* permite retrasar el salto en cuanto al movimiento del piezo pero hace que opere en zonas alejadas de la zona de fuerzas más significativas [144]. La utilización de amplitudes bajas reduce el tiempo que la punta no está explorando fuerzas significativas y favorece que el microscopio opere en el régimen atractivo [77], pero esto no garantiza que la punta de la micropalanca alcance una menor distancia mínima ya que puede estar oscilando lejos de la muestra. Al acercar la micropalanca, la baja amplitud puede hacer que salte al contacto y no tenga fuerza recuperadora suficiente para volver a separarse. La utilización de micropalancas modificadas para tener un alto valor de la constante de

fuerza permite utilizar amplitudes pequeñas sin que se produzca un salto al contacto y aumentando la resolución del microscopio [88, 196].

La modificación de la amplitud de *setpoint* permite al operario del microscopio seleccionar la separación entre la punta del microscopio y la superficie por lo que aunque no modifique el salto en sí mismo si puede hacer que este se sitúe en la última posición del régimen atractivo antes del salto, maximizando la exploración del rango de fuerzas disponible. La utilización de las curvas de resonancia y la metodología vista en el capítulo dos permiten seleccionar de antemano la amplitud de *setpoint* adecuada para este proceso, partiendo del régimen atractivo y bajando hasta la menor amplitud de *setpoint* “atractiva” disponible en el experimento concreto.

Si no se produce cambio de régimen, el *setpoint* idóneo para incrementar la sensibilidad del microscopio estará próximo a 0.55 ya que es entorno a ese *setpoint* que se alcanza la menor distancia mínima entre la punta y la superficie cuando se está bajo la acción de una fuerza de adhesión de largo alcance de tipo Van der Waals, tal y como se describe en el tercer y cuarto capítulo de este trabajo y queda reflejado en la figura 4.12a [197]. Este comportamiento se explica porque aunque el microscopio permanece en el régimen atractivo, no se alcanza una menor distancia mínima con solo aproximar más la punta bajando el *setpoint* ya que la amplitud de oscilación puede disminuir más que el acercamiento originado, obteniéndose una distancia mínima mayor.

6.5.3 Selección de la punta adecuada en función del material estudiado.

Además de alguno de los factores mencionados anteriormente, la selección de la punta en un experimento de AM-AFM permite modificar el salto entre los regímenes y disminuir la distancia mínima de forma que haya un aumento de la sensibilidad del microscopio. Dependiendo del tipo de material y las fuerzas de interacción que se produzcan entre este y la punta, la distancia mínima alcanzada por la punta en el régimen atractivo se verá modificada.

Para estimar la punta óptima a la hora de realizar experimentos sobre una superficie de oro, se realizaron diversas simulaciones numéricas utilizando los métodos numéricos descritos previamente a lo largo del trabajo. Las simulaciones se llevaron a cabo para varios valores del factor de calidad y la constante de fuerza de la micropalanca con los siguientes parámetros de simulación: $A_0=20$ nm, $R=1$ nm, $\gamma=75\text{mJ/m}^2$, $E=80$ GPa, $H=25 \cdot 10^{-20}\text{J}$, $\beta=5$.

Los resultados se muestran en la figura 6.6. En ella la distancia mínima aparece en función del factor de calidad (Q) y la constante de fuerza (k) de la micropalanca y pueden apreciarse diferentes zonas siendo la mostradas en azul más oscuro las que representan valores de distancia mínima menores.

Para valores bajos de la constante de fuerza, el aumento del factor de calidad hace que aumente la distancia mínima. Para valores por encima de los 15 N/m, se empieza apreciar la aparición de una zona, en torno a un factor de calidad de 400, en la que la distancia mínima decrece. Es esta zona la que debemos buscar a la hora de seleccionar la punta de cara a aumentar la sensibilidad del microscopio en nuestra muestra.

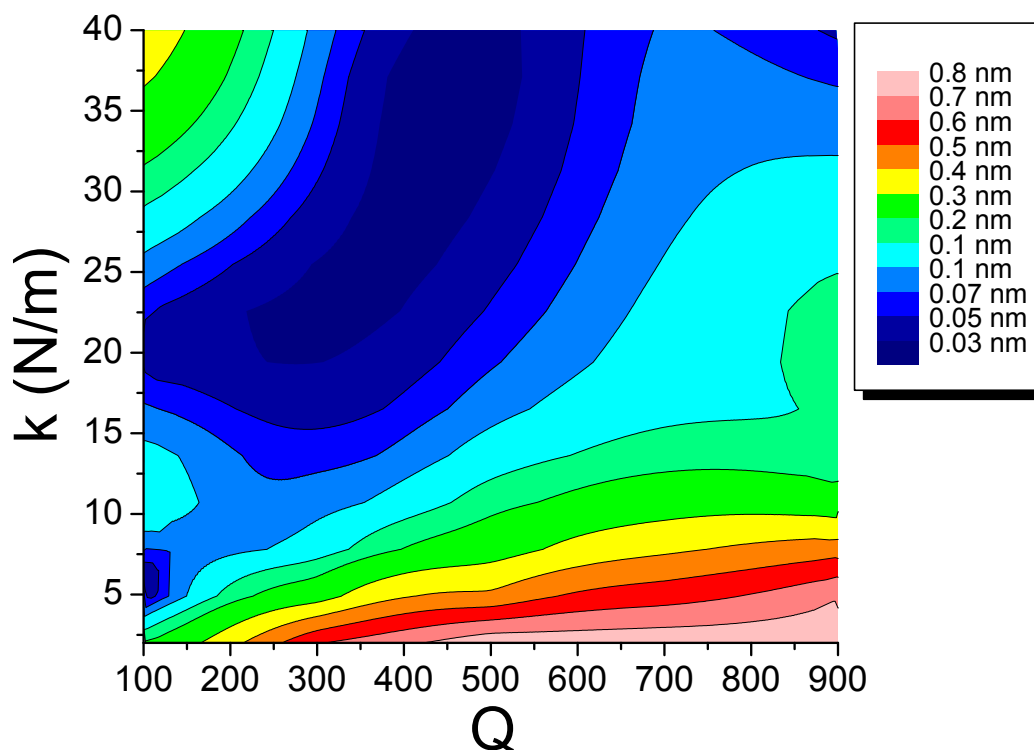


Figura 6.6. Distancia mínima entre la punta y la superficie para distintos valores de la constante de fuerza y el factor de calidad. $A_0=20$ nm, $R=1$ nm, $\gamma=75\text{mJ/m}^2$, $E=80$ GPa, $H=25 \cdot 10^{-20}\text{J}$, $\beta=5$.

Si bien el método de obtención del mapa K - Q es general y puede ser utilizado en cualquier situación para seleccionar la punta más adecuada, fue generado con los parámetros adecuados para simular el comportamiento del oro descrito en las figuras 6.3 y 6.5. Para obtener resultados lo más precisos posibles en diferentes materiales, es necesario utilizar un mapa generado explícitamente con las propiedades de cada material.

6.5.4 Comprobación experimental.

Para comprobar el resultado generado por el mapa $K-Q$, se realizaron diversas curvas de fuerza sobre la misma muestra y utilizando la misma metodología que en el apartado 6.5.1. En este caso la micropalanca utilizada ($k=35$ N/m, $Q=535$) caía en el límite de la zona de menor distancia mínima obtenida numéricamente por lo que era de esperar un desplazamiento del salto hacia valores menores de distancia y fuerza.

El resultado se muestra en la figura 6.7 y en ella se puede observar como la distancia mínima ha disminuido si la comparamos con la figura 6.5, tal y como se esperaba, y el rango de fuerzas explorado por la punta ha aumentado adentrándose más en la región de fuerzas significativas.

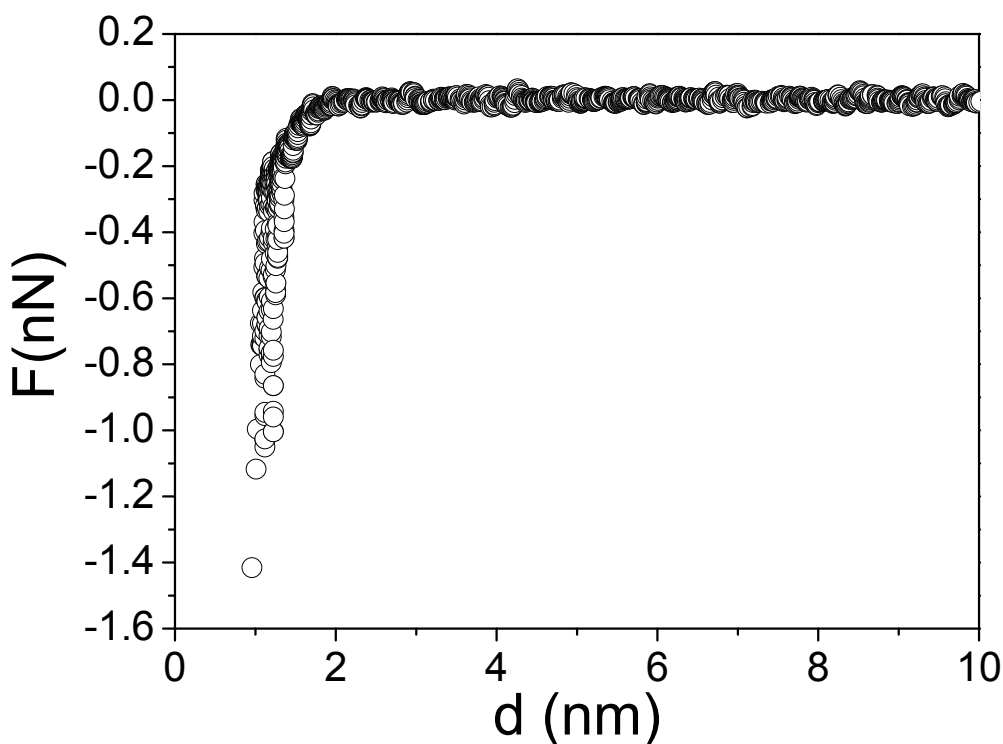


Figura 6.7. Fuerza de la interacción en régimen atractivo entre una superficie de oro y una punta recubierta de oro.

El uso de mapas de $K-Q$ para varias amplitudes libres permitiría seleccionar un set de parámetros que incrementara aún más la sensibilidad de microscopio al establecer la amplitud libre y la micropalanca idónea para incrementar el tiempo que pasa la punta del microscopio recorriendo fuerzas significativas.

6.6 Conclusiones.

En este capítulo se ha estudiado el comportamiento de cuatro métodos de inversión de la fuerza en AM-AFM realizándose una comparación entre ellos para establecer cuál es el mejor método para una amplitud libre arbitraria. El método desarrollado por Katan y colaboradores muestra el mejor comportamiento global.

Este método de inversión se ha empleado para obtener la reconstrucción de la fuerza atractiva entre una superficie de oro y una punta recubierta de oro. El ajuste a expresiones de fuerza que estén relacionadas con diferentes características de los materiales permite la obtención cuantitativa de dichas propiedades.

La utilización de mapas de distancia mínima en función de k y Q permite seleccionar la micropalanca adecuada para cada tipo de superficie de forma que se vea incrementada la sensibilidad del microscopio abriéndose la posibilidad de obtener imágenes de mayor resolución.

Capítulo 7: Determinación de la topografía real en muestras heterogéneas.

En el presente capítulo se analiza el mecanismo de obtención de la señal de topografía en el microscopio modulado en amplitud. Este mecanismo presenta un error intrínseco a la hora de ser aplicado en superficies heterogéneas lo que produce alteraciones de la altura medida que pueden llegar a ocasionar la inversión del contraste topográfico. A lo largo del capítulo se presenta una solución al problema mediante el uso de curvas de fuerza que es comprobada experimentalmente y se estudian las condiciones en que se produce la inversión de contraste.

7.1 Introducción.

La primera función del microscopio de fuerzas y la razón para por la que fue creado, fue la obtención de medidas de la topografía de la superficie de los distintos materiales. Más tarde vinieron las medidas de fuerza, los modos dinámicos, las imágenes de fase, las curvas de fuerza, otros modos de operación y la medida de disipación o de otras propiedades de los materiales.

Todos los microscopios de fuerza utilizan la variación de la fuerza de interacción entre la sonda del microscopio y la superficie para medir la topografía. La diferencia que existe entre ellos a la hora de medir la topografía estriba en la magnitud utilizada para medir esa variación de la fuerza de interacción. En todos los casos la señal topográfica se obtiene a través de un sistema de realimentación que controla el movimiento del microscopio de forma que se mantengan constantes una o más variables de la dinámica del sistema, siendo la señal de realimentación utilizada para que la micropalanca se mueva verticalmente y mantenga estas magnitudes constantes ante cambios en la topografía, la que se toma como señal topográfica.

Los diferentes tipos de microscopio de fuerza hacen uso de diferentes propiedades de la interacción entre la punta y la muestra para obtener la señal de topografía. En el modo estático se mantiene constante la deformación de la

micropalanca que está directamente relacionada con la fuerza de interacción por la ley de Hook. En los modos dinámicos, las magnitudes empleadas para controlar la realimentación son principalmente la amplitud de la oscilación y la frecuencia de resonancia, utilizadas en los modos de amplitud y frecuencia modulada respectivamente [198]. Desarrollado más recientemente, el modo de modulación en fase (PM-AFM) hace uso de la fase manteniéndola constante para obtener información topográfica [199]. El presente capítulo, como todo el trabajo realizado se centrará en el microscopio de fuerza atómica modulado en amplitud.

Cuando se explora la superficie de un único material, este sistema de medida determina la diferencia de altura entre las diferentes partes de una superficie de manera adecuada, sin embargo, al emplearse en muestras heterogéneas, el valor de la señal de realimentación y la altura real difieren [24, 25, 200-203], y pueden hacerlo de manera muy significativa, llegando a observarse cambios de contraste [204] entre las imágenes topográficas y la relación real de alturas, de forma que estructuras que se encuentran realmente por encima de otras aparecen en las imágenes situadas por debajo.

A lo largo del tiempo se han descrito numerosos de estos artefactos topográficos, desplazamientos de altura, cambios en la resolución e inversiones de contraste la mayoría asociados a la utilización del microscopio en régimen repulsivo habiendo contacto entre la punta y la muestra [33, 203, 205-210] y pocos a la utilización del microscopio en modo de no contacto [204]. Estos efectos han sido explicados por la diferencia y los cambios locales en la elasticidad de los materiales, la hidrofobicidad, el potencial de contacto, etc., pero no se ha elaborado un estudio completo teniendo en cuenta ambos regímenes y aunque se han propuesto distintas soluciones [201], carecen del carácter general necesario para ser utilizadas en todos los microscopios.

7.2 Efecto de la realimentación en la señal topográfica.

Como se ha descrito anteriormente, para el obtener la imagen topográfica de una superficie, el microscopio de fuerza modulado en amplitud utiliza una amplitud de referencia, determinada por el valor de *setpoint* del instrumento, que trata de mantener constante a lo largo de toda la superficie.

Cuando el sistema de control del microscopio detecta que la amplitud de oscilación ya no es igual a la amplitud de referencia manda una señal de realimentación que actúa sobre el material piezoeléctrico bajo la muestra alejando o acercando la superficie a la punta oscilante de forma que se vuelva a obtener una amplitud de oscilación de la micropalanca igual a la de referencia.

Esta señal de realimentación es la utilizada para obtener los valores de la distancia recorrida por el piezo en cada punto que son luego representados para formar

la imagen de topografía. Un cambio en la amplitud de oscilación provoca un cambio en la distancia de separación entre punta y muestra. Esta variación de señal es la altura que aparece en las imágenes de topografía.

El problema radica en la dependencia de la amplitud, no sólo con la distancia, sino con las propiedades del material que se está examinando.

Cuando un cambio topográfico o de material modifica la amplitud de oscilación, la realimentación actúa corrigiendo la distancia entre la punta y la muestra y asocia toda la variación a un cambio de altura, sin tener en cuenta que la diferencia de propiedades de los dos materiales provoca una variación de la dependencia de la fuerza con la distancia y por tanto las amplitudes de oscilación para una misma distancia de separación serán diferentes en un material u otro.

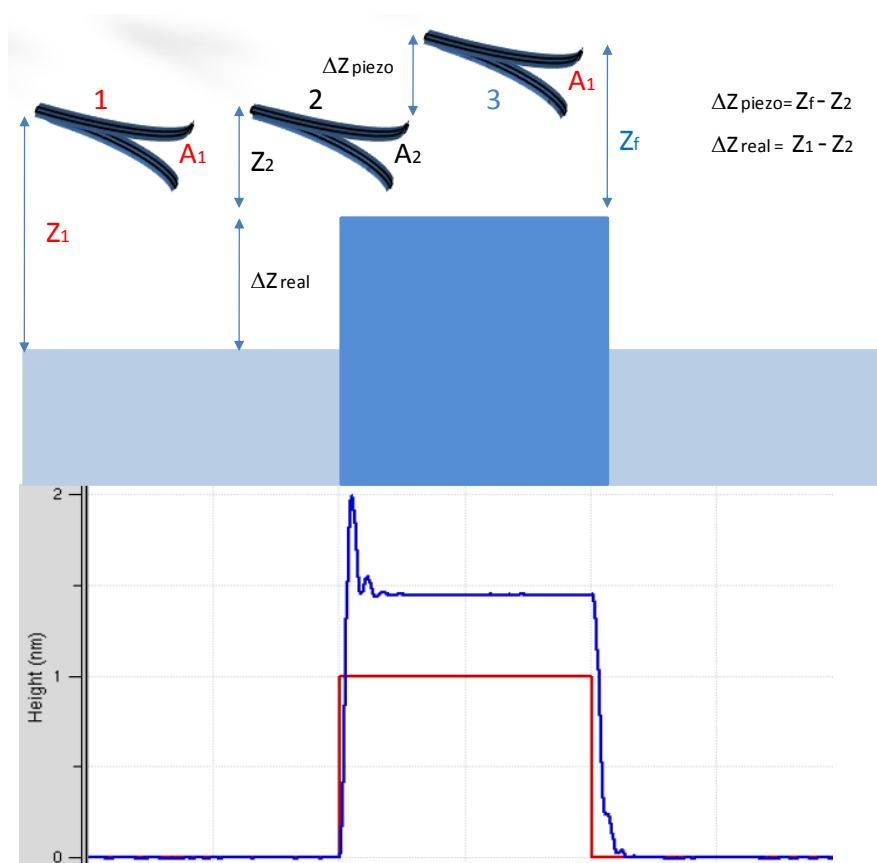


Figura 7.1. a) Esquema del comportamiento de la micropalanca de un AFM modulado en amplitud en presencia de un escalón de composición diferente a la del material de base. b)

Simulación de la altura obtenida en un AM-AFM (en azul) respecto a la altura real del escalón (en rojo).

La figura 1 muestra un esquema del comportamiento de la micropalanca al encontrarse con un material diferente a una altura distinta mientras se está tomando una imagen topográfica. En la parte inferior se muestra el resultado de una simulación realizada utilizando V.E.D.A [211] que muestra la diferencia entre la altura del material (en rojo) y la que se obtendría utilizando el microscopio de fuerza (azul). A parte de los efectos de borde característicos, se observa una importante diferencia entre ambos valores, que será mayor cuanto más diferentes sean los dos materiales en sus propiedades.

En general y siguiendo la nomenclatura de la figura 1, la señal de realimentación produce un movimiento del piezo, ΔZ_{piezo} , que es como señal topográfica y que viene determinado por la diferencia entre las distancias cuando ya se ha recuperado la amplitud de referencia y cuando aún no había intervenido la realimentación (z_f y z_2 respectivamente). $\Delta Z_{\text{piezo}} = z_f - z_2$. En cambio la altura real viene determinada por $h = z_1 - z_2$.

La diferencia entre ambas distancias queda patente al ver las curvas de amplitud frente a distancia de los dos materiales. Es la diferencia entre las curvas la que genera el error en el cálculo de la altura ya que el microscopio no tiene en cuenta que ha podido cambiar de curva de fuerza al estar en un material distinto.

7.3 Obtención de la altura real. Curvas de fuerza.

La figura 7.2 muestra las curvas de amplitud frente a distancia tomadas sobre poliestireno cristalino y amorfo por el doctor Christian Dietz. Dadas sus diferentes propiedades elásticas sirven de ejemplo para el esquema de la figura 7.1.

Al tomarse una imagen topográfica a amplitud constante, la micropalanca se encuentra oscilando con una amplitud igual a la amplitud de referencia (A_1) marcada por el *setpoint* del microscopio y a una distancia determinada de la superficie, z_1 . Esto se corresponde con un punto de la curva de amplitud frente a distancia de la figura 7.2 (punto 1 en rojo), y con la situación 1 del esquema de la figura 7.1.

Al tropezarse con un material diferente que además se encuentra a una altura distinta (situación 2), la amplitud de oscilación se ve modificada pasando a ser A_2 , tanto por la diferencia de alturas como por el hecho de tratarse de distinto material. La diferencia de alturas queda reflejada en que la distancia entre punta y muestra ha pasado de z_1 a z_2 (la altura real), pero además, el material ha cambiado por lo que el microscopio se encuentra ahora sobre la curva de fuerzas azul oscuro que corresponde al segundo material. Cuando, por medio de la realimentación, el microscopio trata de recuperar la amplitud de referencia, A_1 , recorre, no solo la distancia debido al cambio de altura, si no

que continúa más allá de z_I , introduciendo un error en la altura debido a la diferencia entre los materiales.

Este error puede calcularse por medio de las curvas de amplitud distancia pues es la separación en z de las curvas de los dos materiales a la amplitud de *setpoint* utilizada al obtener la imagen. Dada una superficie con dos materiales diferentes, bastaría con obtener sendas curvas de amplitud frente a distancia en los dos materiales para corregir los errores de toda la imagen.

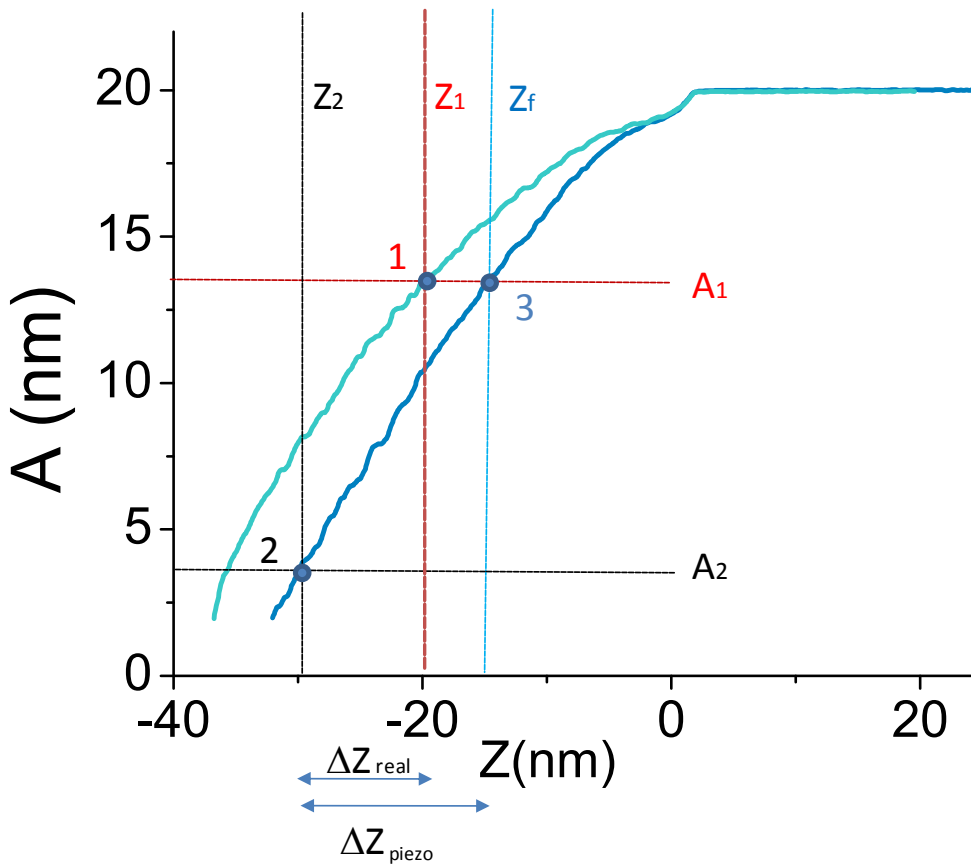


Figura 7.2. Curvas de fuerza sobre polipropileno amorfo (azul claro) y cristalino (azul oscuro) que sirven de ejemplo para mostrar el comportamiento del sistema de realimentación y su efecto en la medida de alturas siguiendo el esquema de la figura 1.

$$Z_{\text{piezo}} = h + \varepsilon \quad (7.1)$$

$$h = z_1 - z_2 = z_{piezo} + z_1 - z_f = z_{piezo} + z(A_{sp}, I) - z(A_{sp}, II) \quad (7.2)$$

Las ecuaciones (7.1) y (7.2) expresan matemáticamente el cálculo de este error cometido al utilizar la señal de control de la realimentación como señal topográfica y la obtención de la altura real en función de las posiciones de equilibrio de la micropalanca, medidas a la amplitud de *setpoint* en cada uno de los materiales.

En la mayoría de los casos, estas diferencias son pequeñas pero tienden a incrementarse cuanto más lejos este la amplitud de trabajo de la amplitud de oscilación libre. Este hecho, unido a la mayor utilización de materiales con variaciones importantes en sus propiedades elásticas hace que la mayoría de casos encontrados en la literatura sobre anomalías en la medición de alturas sean cuando se opera el microscopio en modo repulsivo, haciendo contacto con la punta sobre la superficie de forma continuada o intermitentemente cada ciclo de oscilación.

No obstante, el error inducido por el microscopio es intrínseco a su forma de operar por lo que ha de aparecer en todos sus regímenes de utilización tal y como muestran otros resultados [204].

El método de corrección es lo suficientemente simple y rápido como para que pueda ser implementado in situ en el propio microscopio de forma automática haciendo algún reajuste a la opción de *force volumen* que ya permiten algunos microscopios comerciales. El método también puede ser utilizado a posteriori y de forma manual, realizando las curvas de fuerza y obteniendo el error en la altura para, posteriormente, tratar la imagen de topografía añadiéndole el valor del error encontrado, obteniéndose una imagen de topografía corregida.

7.4 Obtención de la altura real. Comprobación experimental.

Para comprobar las deducciones teóricas expuestas anteriormente se midió experimentalmente la altura de un escalón de cromo depositado sobre una superficie de silicio en unas condiciones de humedad y temperatura (66% y 25° respectivamente) que pudieran marcar diferencias apreciables en la medida de alturas según las propiedades de cada material.

La fabricación de muestras fue realizada por la doctora Nuria Sánchez en el Centro de Tecnología Nanofotónica de Valencia (N.T.C.) utilizando una evaporadora *Pfeifer 500* calibrada previamente. Los experimentos se realizaron en el mismo centro con un microscopio *Veeco Nanoscope IV*.

El proceso de evaporación es calibrado de forma continuada en el centro pero se comprobó mediante la deposición de 3, 20, 55 y 100 nanómetros para su posterior análisis mediante un perfilómetro. La figura 7.3 muestra imágenes de dicho perfilómetro para las muestras de 3 y 55 nanómetros encontrándose un error menor del 1% y una rugosidad media menor del 10% en todos los casos.

Para poder medir con más claridad el error obtenido por las medidas de las alturas de la muestra, se utilizó la muestra con la capa de cromo de 3 nanómetros. Sobre ella se tomaron diversas imágenes a distintas amplitudes de *setpoint* y numerosas curvas de fuerza a lo largo de la capa de cromo y sobre el silicio de forma que se pudiera obtener una curva de fuerza promedio para cada material.

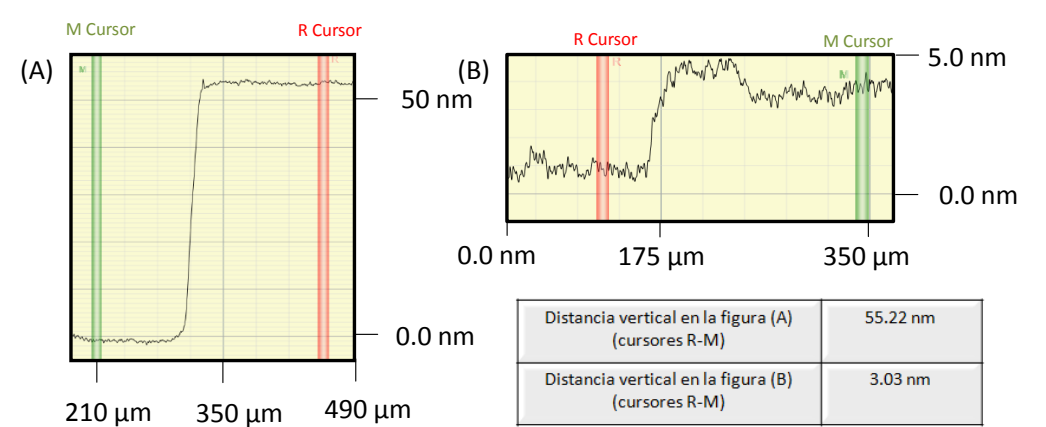


Figura 7.3. Imágenes del perfil de las muestras mostrando el escalón de de cromo para dos tiempos de deposición diferentes dando lugar a alturas de la capa de cromo de 55 (a) y 3 (b) nm.

Las micropalancas utilizadas tenían una constante de fuerza de 42 N/m, un factor de calidad de 513 y una frecuencia de resonancia de 282,776 kHz. La amplitud libre de oscilación durante los experimentos fue de 17 nanómetros.

La figura 7.4 muestra una de estas imágenes, en concreto, la tomada a una amplitud de *setpoint* de 0.95. En ella puede apreciarse la diferencia de alturas entre la capa de cromo a la izquierda de la imagen y la superficie de silicio que aparece en oscuro a la derecha.

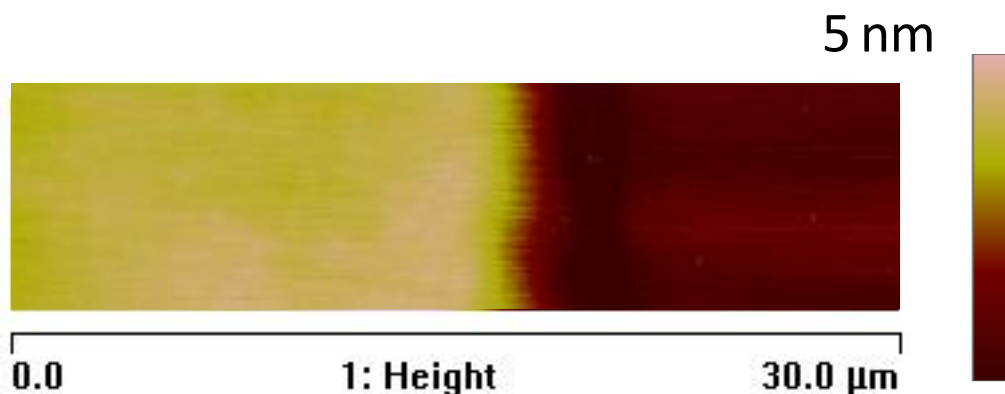


Figura 7.4. Imagen de topografía de una capa de cromo (izquierda) sobre una superficie de silicio (derecha).

Para medir la diferencia de alturas entre los dos planos, en vez de realizar varios perfiles y promediar se utilizó la herramienta automática del programa de *Veeco Nanoscope 7.2* que genera un histograma de la imagen donde presenta el número de píxeles en función del total que tienen un determinado valor de altura. Al haber dos planos habrá dos picos diferenciados en el histograma y en función del ruido, la rugosidad de las superficies, la presencia de artefactos y partículas, etc., estos picos serán más o menos anchos.

De esta manera, midiendo la separación entre los picos del histograma podemos obtener una medida fiable de la separación entre los planos de la muestra y la altura del escalón. La figura 7.5 muestra el histograma de dos imágenes tomadas a diferente amplitud de *setpoint*. La figura 7.5a fue tomada a una amplitud de 0.95 veces la amplitud libre (16 nm) y la figura 7.5b cuando esta era de 0.7 (12 nm).

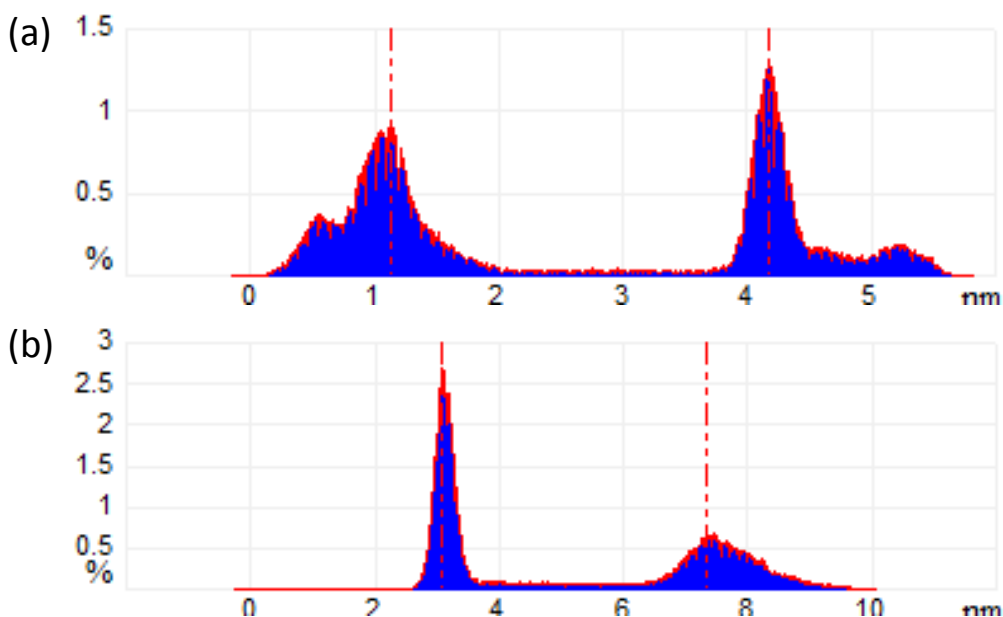


Figura 7.5. Histogramas de las imágenes de topografía tomadas a diferentes amplitudes de *setpoint*: (a) 0.95 y (b) 0.7.

La distancia interplanar en el primer caso es de 3 nm y en el segundo de 4.2 nm. Hay una diferencia en la altura del escalón, obtenida por el microscopio, dependiendo de la amplitud de trabajo de 1.2 nanómetros.

Esta diferencia es debida a la diferencia entre las curvas de amplitud frente a distancia del cromo y el silicio tal y como muestra la figura 7.6. En ella aparecen las curvas de fuerza para los dos materiales. El cromo aparece representado en rojo y el silicio en azul.

Trabajando lejos de la superficie, a una amplitud de trabajo de 0.95, la amplitud libre, las dos curvas son prácticamente la misma y la altura medida por el microscopio se corresponde con la altura nominal de la capa de cromo depositada.

Cuando se reduce la amplitud de *setpoint* y se trabaja a 0.7 veces la amplitud libre, las curvas ya empiezan a diferenciarse, encontrándose una diferencia entre ambas a esa amplitud de 1 nanómetro. Este valor está en consonancia con los 1.2 nanómetros de diferencia de altura encontrada en las imágenes por medio de los histogramas. Si no hubiéramos sabido la altura real de la capa de cromo, utilizando las curvas de fuerza podría haberse corregido la imagen de topografía tomada a un *setpoint* de 0.7.

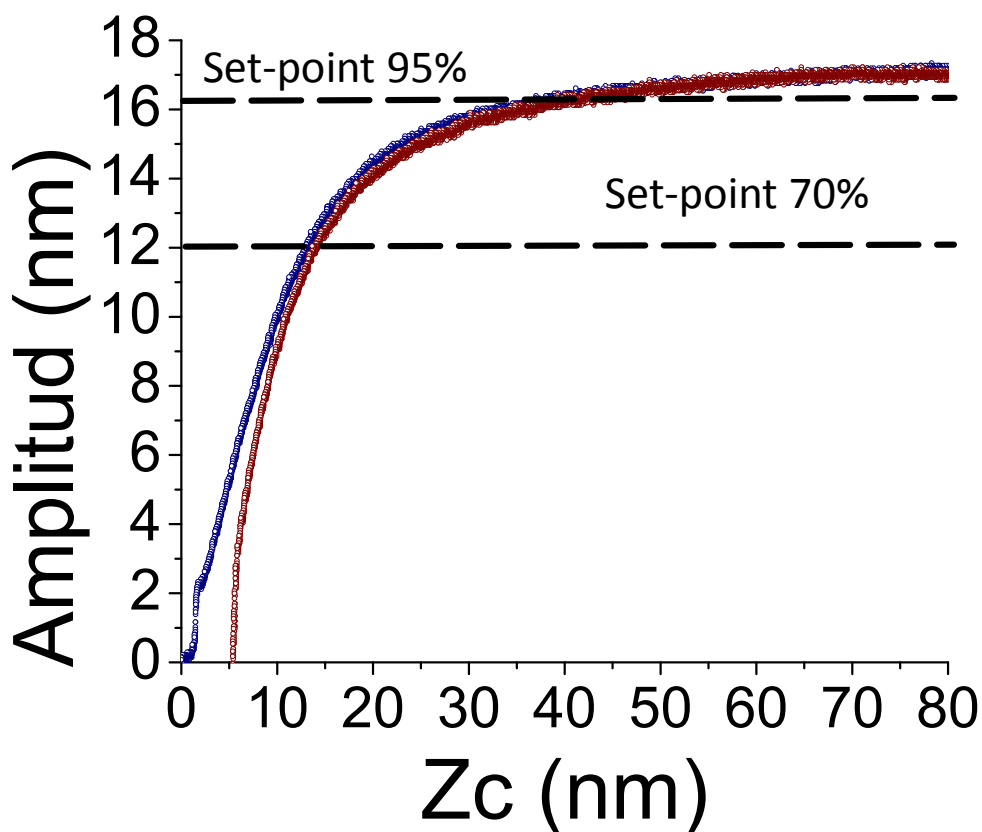


Figura 7.6. Curva de fuerza, amplitud frente a distancia para el cromo (curva roja) y el silicio (curva azul). Se indica la amplitud de trabajo para los *setpoint* empleados en cada imagen.

De esta manera se puede obtener imágenes de mayor resolución que las obtenidas cuando la interacción es más leve (0.95 de *setpoint*), pero con la topografía corregida.

7.5 Inversión de contraste.

El error en la topografía descrito por las figuras 7.1 y 7.2 muestra una diferencia por exceso, es decir, la medida tomada con el microscopio es mayor que la altura real. Esto no siempre es así, ya que también se puede dar el caso en el que la altura medida sea menor que la altura real. Dependiendo de los materiales el error en la medida calculado en la ecuación (7.2), puede ser positivo o negativo, obteniéndose una medida de la altura sobrevalorada o infravalorada respectivamente.

Para que se obtenga una medida de la altura de un escalón inferior a su valor real, el material que forma la capa sobre la superficie ha de tener una variación mayor de la curva de amplitud frente a distancia. Esto se produce si hay una mayor disipación en el material que forma el escalón o si las propiedades elásticas de este (módulo de Young, constante de Hamaker, etc.) son de mayor magnitud.

Como el error introducido por el microscopio solo depende de las características de los materiales y no de otras consideraciones como el tamaño del escalón, puede darse la circunstancia de que, en láminas muy delgadas, la altura medida por el microscopio no solo dé un valor inferior al real sino que este esté por debajo de cero.

La figura 7.7 muestra una simulación donde se produce un error mayor que la propia altura del escalón, midiéndose una altura negativa respecto al otro material.

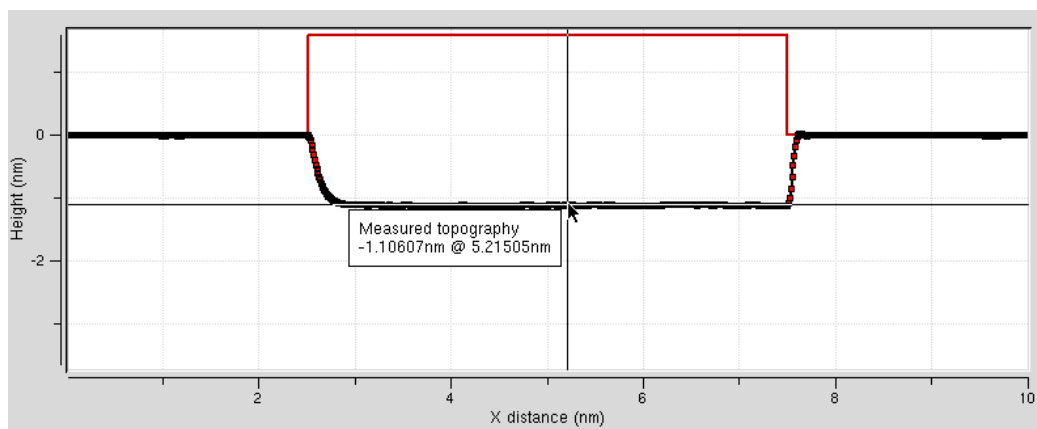


Figura 7.7. Simulación mediante VEDA de la señal de topografía obtenida a lo largo de una muestra que presenta dos materiales diferentes, uno de ellos formando un escalón.

En este caso tendremos una inversión de contraste en las imágenes de topografía ya que las zonas que están más altas que otras aparecerán como por debajo del nivel de la superficie. Lo que debiera aparecer en tonos más claros aparecerá más oscuro que las demás zonas.

7.5.1 Condiciones de inversión de contraste

Para que esta inversión de contraste ocurra, el error debido a la diferencia de las curvas de amplitud de los distintos materiales ha de ser de signo contrario a la altura y superior a esta ya que siguiendo la ecuación (7.1), la medida del microscopio, Δz_{piezo} , sería de signo contrario a la altura real, h .

Dado que el error producido por el microscopio no suele ser elevado, la inversión de contraste puede ocurrir cuando se miden alturas de unos pocos nanómetros y los materiales tienen propiedades diferenciadas entre sí.

Mediante simulaciones numéricas o realizando curvas de fuerza sobre los materiales concretos, se puede establecer unas condiciones de inversión de contraste para dos materiales determinados, definiéndose una altura de la capa depositada a partir de la cual, dadas unas condiciones de disipación y una amplitud de trabajo, se obtendrá una inversión de contraste en las imágenes de topografía.

7.5.2 Comparación experimental.

De forma similar a lo explicado anteriormente, si se sabe la altura obtenida en un experimento concreto donde se haya producido una inversión de contraste, se pueden deducir mediante simulaciones numéricas algunas de las propiedades de los materiales estudiados permitiendo una comparación entre el experimento y los datos teóricos de forma que pueda ser explicado en términos de las propiedades de los materiales, los diferentes casos de inversión de contraste encontrados en la literatura.

Como ejemplo se estudió el caso concreto de los experimentos realizados por Palaciós-Lidón y colaboradores [204] en una muestra heterogénea con islas de C18 sobre una superficie de oro. Dichos experimentos muestran que el microscopio de fuerza con modulación en amplitud mide una altura de las islas de C18 sobre el sustrato de oro de -0.8 nm, es decir, aparece por debajo del sustrato cuando debería de tener una altura de 1.6 nm.

Las medidas fueron tomadas en régimen atractivo y a una amplitud de *setpoint* de 0.8. Los valores empleados en las simulaciones numéricas fueron los dados en el artículo antes referenciado, con una amplitud de oscilación de 5 nanómetros y añadiendo los necesarios [103] para caracterizar los distintos materiales: $E_{c18} = 3\text{GPa}$, $E_{Au} = 78\text{GPa}$, $H_{c18} = 16 \cdot 10^{-20}\text{ J}$, $H_{Au} = 25 \cdot 10^{-20}\text{ J}$. Siendo E el módulo de Young y H la constante de Hamaker de los distintos materiales.

Si la disipación no es despreciable y la amplitud está por debajo de 15 nm, la punta permanece en régimen atractivo en la zona en que se tomaron las imágenes (*setpoint* de 0.8) por lo que la fuerza de interacción presente es la de largo alcance.

En la figura 7.8 se puede observar la variación de la disipación en función de la distancia de reposo de la micropalanca obtenido en las curvas de fuerza simuladas para una amplitud dada (0.8 de *setpoint*) y para cada uno de los dos materiales. (También se ha incluido una curva de referencia en negro con un valor de constante de Hamaker de 10^{-20} J).

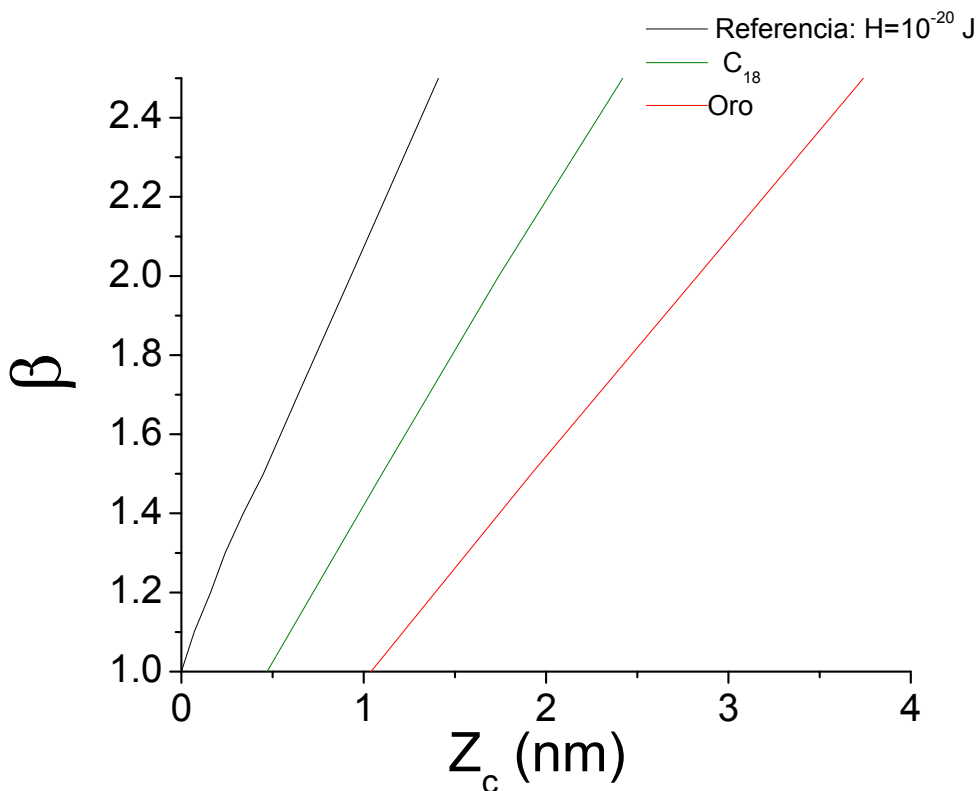


Figura 7.8. Coeficiente de disipación de la fuerza de largo alcance en función de la distancia de reposo de la micropalanca.

El error en la medida de la altura se calcula mediante la ecuación (7.2) y viene determinado por la diferencia de la distancia de reposo de los dos materiales a la amplitud de trabajo. Por tanto, basta con restar el valor de las curvas de cada material para obtener la diferencia de la medida con la altura real.

Si los dos materiales tuvieran el mismo coeficiente de disipación (β), el error que es la diferencia entre los valores de ambos materiales formaría una recta horizontal. Independientemente del valor del coeficiente de disipación utilizado (dentro de los márgenes plausibles para estos materiales), ninguna recta horizontal que una las dos curvas mide más de 1.3 nm por lo que no podrían explicar la diferencia de 2.4 nanómetros encontrada en el experimento.

En cambio, si se pueden unir ambas curvas con rectas de 2.4 nanómetros si contemplamos que cada material tenga una disipación diferente. Por tanto, la diferencia de constantes de Hamaker entre los materiales no explica por sí sola la inversión, es necesario tener en cuenta el distinto grado de disipación de cada material.

Hay varias situaciones en las que se puede dar la inversión con los materiales estudiados. En concreto, si el C18 tiene poca disipación ($\beta= 1.1, 1.2$), bastaría con que el oro tuviera un factor $\beta=2$ para tener inversión. Aunque no se puede establecer sin más medidas el valor del coeficiente de disipación de cada material de forma unívoca, si se puede establecer una ley de variación entre ellos de forma que conocido el de uno pueda saberse el del otro. También puede establecerse la diferencia de disipación mínima para que dos materiales dados comiencen a ofrecer fenómenos de inversión de contraste.

Si se introduce una diferencia de disipación entre ambos materiales, una nueva condición aparece a la hora de que la inversión de contraste pueda producirse: El material que tiene la propiedad elástica de mayor magnitud (E, h , etc.) ha de ser el que más disipe. Esto puede verse en la figura 7.8 al obtener pares de valores en los distintos materiales que arrojen una diferencia de 2.4 nanómetros o más. Si el oro disipara menos, el valor de su posición de reposo sería menor que la del C18 y su error sería positivo no dando lugar a la inversión.

Este hecho concuerda con las imágenes del experimento donde aparece la disipación de cada material y donde aparece el oro con mayor disipación. Esta diferencia de disipación puede deberse al diferente carácter de los dos materiales respecto al agua siendo uno mucho más hidrófobo (C18) que el otro.

7.5.3 Influencia de las propiedades de los materiales en el error topográfico.

Como se ha visto anteriormente, el error en la topografía depende de varios factores entre los que se encuentran la amplitud de oscilación utilizada a la hora de tomar imágenes y las propiedades elásticas e inelásticas de los materiales.

Si durante la imagen se mantiene constante la amplitud de trabajo, los factores que influyen a la hora de determinar la magnitud del error una vez establecido el *setpoint* son las propiedades de los distintos materiales.

La ecuación (7.3) muestra el comportamiento general de la señal de topografía obtenida por el microscopio en función de las variaciones de las propiedades de los materiales.

$$z = h + \varepsilon = h + \frac{\partial z_c}{\partial dis} \Delta dis + \frac{\partial z_c}{\partial El} \Delta El \quad (7.3)$$

Las derivadas parciales denotan las derivadas respecto a las variables mostradas manteniendo el resto de ellas sus valores constantes y son realizadas en cada material. La primera representa la variación de la separación media o posición de reposo de la micropalanca en función de la disipación y la segunda, la variación de esta separación respecto de las propiedades elásticas de los materiales.

Esta ecuación muestra el efecto de las propiedades de un material sobre la altura que mide el microscopio y nos permite determinar la importancia de cada término en el error producido en la topografía, ya sea la diferencia de disipación o de las propiedades elásticas entre los materiales o la propia dependencia de las curvas de fuerza de cada material con sus propiedades.

En el apartado anterior se ha comprobado la influencia de los procesos que disipan energía en la medida de la altura de una imagen mediante un microscopio de fuerzas. En el caso más simple de tener una disipación despreciable queda más claro el efecto de los dos tipos diferentes de términos, los debidos a cada material en sí y el debido a la diferencia entre las propiedades características de ambos.

En la ecuación (7.4) se desarrolla la ecuación anterior para el caso de disipación despreciable y personalizando para el caso de que la propiedad característica de la interacción sea el módulo de Young efectivo del sistema.

$$\Delta z = \Delta h + \Delta \varepsilon = \Delta h + \frac{\partial z_c}{\partial E} \Delta E \quad (7.4)$$

Conocida la variación de la distancia media con el módulo de Young para cada material a una amplitud determinada por el *setpoint* mediante simulaciones numéricas se puede determinar por anticipado el error cometido en una medida al tomar una imagen sobre dos materiales con módulo de Young conocido.

La figura 7.9 muestra el aspecto de una curva de separación media frente al módulo de Young para una amplitud dada de la que se puede obtener la derivada parcial descrita por la ecuación (7.4).

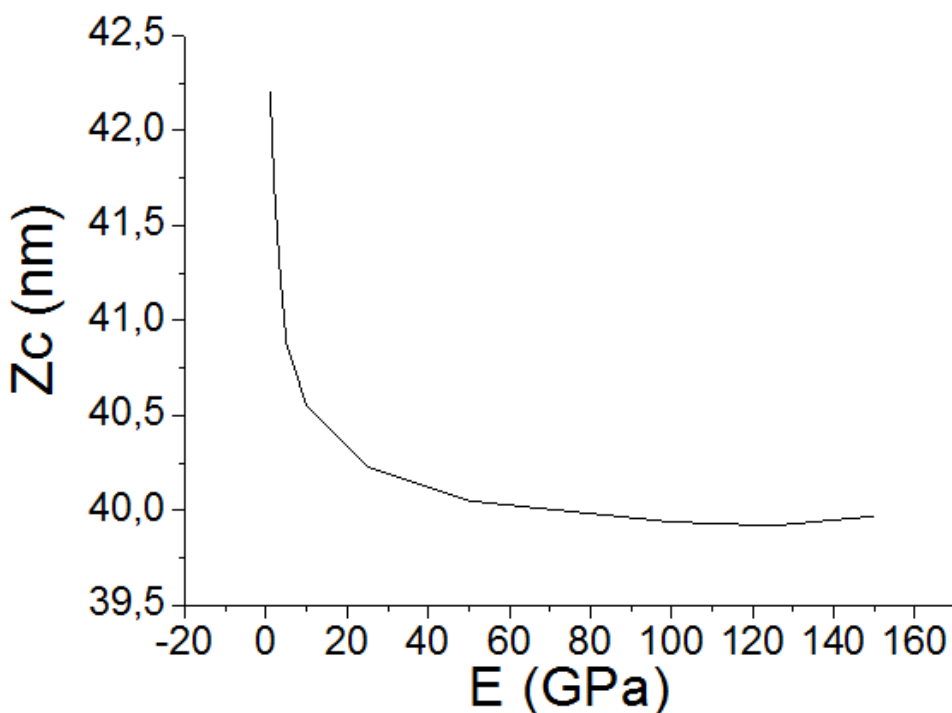


Figura 7.9. Distancia de equilibrio en función del módulo de Young efectivo para una amplitud de oscilación determinada.

En este caso, aunque la diferencia de módulo de Young fuera grande entre un material y otro, si uno de ellos no está por debajo de 10 GPa, el error en la altura sería mínimo ya que el bajo valor de la derivada haría inapreciable la contribución de la variación en magnitud del módulo de Young. Por tanto, en ausencia de diferencias en la disipación será difícil ver diferencia en la altura apreciables al tratar con dos materiales duros, mucho más una inversión de contraste.

La ecuación (7.3) muestra además el efecto que pueden tener las diferentes contribuciones al error en la sensibilidad del microscopio. En el caso de estar en las condiciones mencionadas en otros apartados para que la señal de topografía se vea disminuida respecto a la real, aunque no se llegue a tener inversión de contraste, la sensibilidad de este canal topográfico disminuirá. Por el contrario, en el caso de sobrevalorar la altura real, la sensibilidad del canal de topografía aumentaría.

7.6 Conclusiones.

Por primera vez se estudia el efecto de la realimentación y su incidencia sobre la medida de alturas de forma conjunta, tanto en contacto como en ausencia de este,

encontrándose una explicación intrínseca al funcionamiento del microscopio y obteniendo un método rápido y eficaz para la corrección del error en la medición de alturas.

Este método incluye el cálculo de curvas de fuerza en los distintos materiales y podría ser implementado de forma automática por el microscopio durante la toma de una imagen topográfica.

Obtener las curvas de amplitud frente a distancia en ambos materiales permite calcular el error en la medida y obtener el valor idóneo de la amplitud de *setpoint* a utilizar para lograr un compromiso entre la disminución del error en la altura y la resolución de la imagen.

Mediante simulaciones numéricas se puede determinar por anticipado el error cometido en una medida de altura al tomar una imagen, a una amplitud dada, sobre dos materiales con una variación en sus propiedades características conocida.

Las condiciones para que se origine una inversión de contraste incluyen que el error debido a la diferencia de las curvas de amplitud de los distintos materiales sea de signo contrario a la altura y superior a esta por lo que los materiales han de tener propiedades bien diferenciadas y el obstáculo topográfico de pequeña altura. Varios factores influyen en la magnitud del error y, en general, es el hecho de que se produzca una disipación diferente en un material que en otro el que origina un aumento del error y la consiguiente inversión.

Capítulo 8: Conclusiones.

8.1 Resumen y conclusiones generales.

La representación de las curvas de disipación dinámica normalizadas al valor máximo de energía disipada es en gran medida independiente de los parámetros que caracterizan el material y las condiciones de observación. La independencia de las curvas de disipación normalizadas hace que solo dependan del tipo de proceso de disipación permitiendo su identificación experimental ya que cada proceso queda caracterizado por la forma de las curvas de disipación y más concretamente por la derivada de la energía respecto a la amplitud. Que la teoría sea capaz de reproducir de forma cuantitativa los experimentos realizados, puede considerarse un paso importante hacia el desarrollo de un método para el análisis de las propiedades de los materiales basado en medidas de disipación.

El estudio de los procesos de disipación y el desarrollo del modelo de masa puntual permite obtener una expresión analítica que describe los resultados experimentales y permite la obtención de información cuantitativa sobre la superficie.

Los mecanismos atómicos responsables de la disipación de energía y el contraste de fase observados en moléculas de T6 pueden ser explicados por la existencia de procesos reversibles de reorganización atómica y molecular. Estos procesos involucran diferentes posiciones de equilibrio para los átomos que interactúan con la punta durante los ciclos de aproximación y alejamiento.

De entre los métodos de inversión de la fuerza desarrollados para modulación en amplitud, el método de Katan muestra un mejor comportamiento global. Su utilización para obtener la reconstrucción de una fuerza tanto de largo alcance como con un salto de régimen a partir de datos experimentales permite el ajuste a expresiones de fuerza que están relacionadas con diferentes características de los materiales y su obtención cuantitativa.

La utilización de mapas de distancia mínima simulada en función de K y Q permite seleccionar la micropalanca adecuada para cada tipo de superficie de forma que se vea incrementada la sensibilidad del microscopio. El estudio de las curvas de resonancia permite determinar la frecuencia de trabajo idónea para mejorar la sensibilidad del microscopio en una configuración dada.

El estudio del efecto de la realimentación y su incidencia sobre la medida de alturas de forma conjunta, tanto en contacto como en ausencia de este, permiten desarrollar un método rápido y eficaz para la corrección del error en la medición de alturas en muestras heterogéneas basado en la realización de curvas de aproximación en los diferentes materiales.

La inversión de contraste en muestras heterogéneas tiene su explicación en el error cometido por la realimentación en muestras delgadas con una diferencia importante en las propiedades de disipación o en las elásticas.

Publicaciones.

1. Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy. Garcia R., Gomez C.J., Martinez, N.F., Patil S., Dietz C. and Magerle R. *Physical Review Letters* 2006, 97, (1), 016103
2. “Energy dissipation and nanoscale imaging in tapping mode AFM” in Fundamentals of friction and wear on the atomic scale. Martinez N.F., Gomez C.J., Garcia-Martin A. and Garcia R. 2007, Gnecco E., Meyer E. (Eds.) 361-371, Ed. Springer-Verlag. Berlin.
3. Molecular energy-dissipation processes in oligothiophene monolayers determined by phase-imaging force microscopy. Martinez N.F., Kaminsky W., Gomez C.J., Albonetti C., Biscarini F., Perez R and Garcia R. *Nanotechnology* 2009, 20, 434021
4. Determination and simulation of nanoscale energy dissipation processes in amplitude modulation AFM. Gomez C.J. and Garcia R. *Ultramicroscopy* 2010, 110, 626-633
5. Recovering Interaction Forces in Amplitude Modulation AFM. Gomez C.J., Perez R. and Garcia R. Enviado (esperemos)
6. Real high measurement in atomic force microscopy. Gomez C.J. and Perez R. En preparación.
7. Theory for quantitative imaging of nanoscale mechanical properties using AM-AFM. Gomez C.J. En preparación.

Bibliografia.

1. Drexler, K.E., *Nanotechnology: From Feynman to Funding*. Bulletin of Science, Technology & Society, 2004. **24**(1): p. 21-27.
2. Binnig, G., et al., *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Physical Review Letters, 1982. **49**(1): p. 57.
3. Eigler, D.M. and E.K. Schweizer, *Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope*. Nature, 1990. **344**(6266): p. 524-526.
4. Young, R., J. Ward, and F. Scire, *Observation of Metal-Vacuum-Metal Tunneling, Field Emission, and the Transition Region*. Physical Review Letters, 1971. **27**(14): p. 922.
5. Bonnell, D.A. and B.D. Huey, *Basic principles of scanning probe microscopy*, in *Scanning probe microscopy and spectroscopy: Theory, techniques and applications (2^a Ed.)*, D.A. Bonnell, Editor. 2001, Wiley-VCH: New York.
6. Chen, C.J., *Introduction to scanning tunneling microscopy*, ed. O.U. Press. 1993.
7. Binnig, G., C.F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, 1986. **56**(9): p. 930.
8. Tabor, D. and R.H.S. Winterton, *The Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1969. **312**(1511): p. 435-450.
9. Israelachvili, J.N. and D. Tabor, *Measurement of van der Waals Dispersion Forces in the Range 1.4 to 130 nm*. Nature, 1972. **106**(238).
10. Rabinovich, Y.I., B.V. Derjaguin, and N.V. Churaev, *Direct measurements of long-range surface forces in gas and liquid media*. Advances in Colloid and Interface Science, 1982. **16**(1): p. 63-78.
11. Dufrêne, Y.F., *Recent progress in the application of atomic force microscopy imaging and force spectroscopy to microbiology*. Current Opinion in Microbiology, 2003. **6**(3): p. 317-323.
12. Khan, R.S. and D. Rousseau, *Hazelnut oil migration in dark chocolate – kinetic, thermodynamic and structural considerations*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2006. **108**(5): p. 434-443.
13. N. V. Joshi, H.M., C. Colasante, A. Osuna, *Ultrastructural investigation of human sperm using atomic force microscopy*. Systems Biology in Reproductive Medicine, 2000. **44**(1): p. 51-57.
14. Meyer, G. and N.M. Amer, *Novel optical approach to atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 1988. **53**(12): p. 1045-1047.
15. Alexander, S., et al., *An atomic-resolution atomic-force microscope implemented using an optical lever*. Journal of Applied Physics, 1989. **65**(1): p. 164-167.

-
16. Marti, O., B. Drake, and P.K. Hansma, *Atomic force microscopy of liquid-covered surfaces: Atomic resolution images*. Applied Physics Letters, 1987. **51**(7): p. 484-486.
 17. Haberle, W., J.K.H. Horber, and G. Binnig. *Force microscopy on living cells*. 1991. Boston, Massachusetts (USA): AVS.
 18. Jarvis, M.R., R. Pérez, and M.C. Payne, *Can Atomic Force Microscopy Achieve Atomic Resolution in Contact Mode?* Physical Review Letters, 2001. **86**(7): p. 1287-1290.
 19. Ohnesorge, F. and G. Binnig, *True Atomic Resolution by Atomic Force Microscopy Through Repulsive and Attractive Forces*. Science, 1993. **260**(5113): p. 1451-1456.
 20. Schimmel, T., et al., *True atomic resolution under ambient conditions obtained by atomic force microscopy in the contact mode*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1999. **68**(4): p. 399-402.
 21. Albrecht, T.R., et al., *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity*. Journal of Applied Physics, 1991. **69**(2): p. 668-673.
 22. Giessibl, F.J., *Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy*. Science, 1995. **267**(5194): p. 68-71.
 23. Zhong, Q., et al., *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*. Surface Science Letters, 1993. **290**(1-2): p. L688-L692.
 24. Müller, D.J. and A. Engel, *The height of biomolecules measured with the atomic force microscope depends on electrostatic interactions*. Biophysical journal, 1997. **73**(3): p. 1633-1644.
 25. Yan, M. and G.H. Bernstein, *Apparent height in tapping mode of electrostatic force microscopy*. Ultramicroscopy, 2006. **106**(7): p. 582-586.
 26. Bar, G., et al., *Importance of the indentation depth in tapping-mode atomic force microscopy study of compliant materials*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(26): p. 4198-4200.
 27. O'Neil, K. and O. Semenikhin, *AFM phase imaging of thin films of electronically conducting polymer polybithiophene prepared by electrochemical potentiodynamic deposition*. Russian Journal of Electrochemistry, 2010. **46**(12): p. 1345-1352.
 28. Behrend, O.P., et al., *Phase imaging: Deep or superficial?* Applied Physics Letters, 1999. **75**(17): p. 2551-2553.
 29. Bar, G., et al., *Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethene-co-styrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)*. Langmuir, 1997. **13**(14): p. 3807-3812.
 30. Chen, X., et al., *Optimizing phase imaging via dynamic force curves*. Surface Science, 2000. **460**(1-3): p. 292-300.

-
31. Tamayo, J. and R. Garcia, *Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(16): p. 2394-2396.
 32. Tamayo, J. and R. Garcia, *Relationship between phase shift and energy dissipation in tapping-mode scanning force microscopy*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): p. 2926-2928.
 33. Kühle, A., et al., *Contrast artifacts in tapping tip atomic force microscopy*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998. **66**(0): p. S329-S332.
 34. Dietz, C., et al., *Surface Properties of Elastomeric Polypropylenes Studied with Atomic Force Microscopy*. Macromolecules, 2008. **41**(23): p. 9259-9266.
 35. Garcia, R., J. Tamayo, and A. San Paulo, *Phase contrast and surface energy hysteresis in tapping mode scanning force microscopy*. Surface and Interface Analysis, 1999. **27**(5-6): p. 312-316.
 36. Knoll, A., et al., *Direct imaging and mesoscale modelling of phase transitions in a nanostructured fluid*. Nature Materials, 2004. **3**: p. 886-891.
 37. Köber, M., et al., *Adhesion hysteresis in dynamic atomic force microscopy*. physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 2008. **2**(3): p. 138-140.
 38. Krausch, G. and R. Magerle, *Nanostructured Thin Films via Self-Assembly of Block Copolymers*. Advanced Materials, 2002. **14**(21): p. 1579-1583.
 39. Magonov, S.N., V. Elings, and M.H. Whangbo, *Phase imaging and stiffness in tapping-mode atomic force microscopy*. Surface Science, 1997. **375**(2-3): p. L385-L391.
 40. San Paulo, A. and R. Garcia, *Tip-surface forces, amplitude, and energy dissipation in amplitude-modulation (tapping mode) force microscopy*. Physical Review B, 2001. **64**(19): p. art. no.-193411.
 41. Sahagun, E., et al., *Energy dissipation due to capillary interactions: Hydrophobicity maps in force microscopy*. Physical Review Letters, 2007. **98**(17).
 42. San Paulo, A. and R. García, *Amplitude, deformation and phase shift in amplitude modulation atomic force microscopy: a numerical study for compliant materials*. Surface Science, 2001. **471**(1-3): p. 71-79.
 43. San Paulo, A. and R. Garcia, *Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy*. Physical Review B, 2002. **66**(4): p. 041406.
 44. Tamayo, J. and R. García, *Deformation, Contact Time, and Phase Contrast in Tapping Mode Scanning Force Microscopy*. Langmuir, 1996. **12**(18): p. 4430-4435.
 45. Garcia, R. and R. Perez, *Dynamic atomic force microscopy methods*. Surface Science Reports, 2002. **47**(6-8): p. 197-301.
 46. Garcia, R. and A. San Paulo, *Dynamics of a vibrating tip near or in intermittent contact with a surface*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. R13381.
 47. Weiss, P.S. and D.M. Eigler, *Adsorption and accommodation of Xe on Pt{111}*. Physical Review Letters, 1992. **69**(15): p. 2240-2243.

-
48. Manoharan, H.C., C.P. Lutz, and D.M. Eigler, *Quantum mirages formed by coherent projection of electronic structure*. Nature, 2000. **403**(6769): p. 512-515.
 49. Crommie, M.F., C.P. Lutz, and D.M. Eigler, *Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface*. Science, 1993. **262**(5131): p. 218-220.
 50. Chou, S.Y., et al. *Sub-10 nm imprint lithography and applications*. 1997. Dana Point, California (USA): AVS.
 51. Martínez, R.V., et al., *Patterning Polymeric Structures with 2 nm Resolution at 3 nm Half Pitch in Ambient Conditions*. Nano Letters, 2007. **7**(7): p. 1846-1850.
 52. Chou, S.Y. and P.R. Krauss, *Imprint lithography with sub-10 nm feature size and high throughput*. Microelectronic Engineering, 1997. **35**(1-4): p. 237-240.
 53. Barth, J.V., G. Costantini, and K. Kern, *Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces*. 2006, Universitätsbibliothek der Universität Stuttgart: Stuttgart.
 54. Méndez, J., et al., *Nanostructured Organic Material: From Molecular Chains to Organic Nanodots*. Advanced Materials, 2006. **18**(15): p. 2048-2052.
 55. Repp, J., et al., *Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms*. Science, 2004. **305**(5683): p. 493-495.
 56. Heinrich, A.J., et al., *Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy*. Science, 2004. **306**(5695): p. 466-469.
 57. Nazin, G.V., X.H. Qiu, and W. Ho, *Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge*. Science, 2003. **302**(5642): p. 77-81.
 58. Sophie, D.-C. and et al., *Measurement of elastic modulus of nanotubes by resonant contact atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(9): p. 5650.
 59. Fang, F.Z. and et al., *Study on phase images of a carbon nanotube probe in atomic force microscopy*. Measurement Science and Technology, 2008. **19**(5): p. 055501.
 60. Julien, B. and et al., *Investigation of the carbon nanotube AFM tip contacts: free sliding versus pinned contact*. Nanotechnology, 2009. **20**(47): p. 475701.
 61. Lee, C., et al., *Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
 62. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
 63. Li, X., et al., *Chemically Derived, Ultrasmooth Graphene Nanoribbon Semiconductors*. Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
 64. Garnier, F., et al., *Molecular engineering of organic semiconductors: design of self-assembly properties in conjugated thiophene oligomers*. J. Am. Chem. Soc., 1993. **115**(19): p. 8716-8721.
 65. Horowitz, G., et al., *Growth and Characterization of Sexithiophene Single Crystals*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(7): p. 1337-1341.
 66. Telesca, R., et al., *Density-functional study of the evolution of the electronic structure of oligomers of thiophene: Towards a model Hamiltonian*. Physical Review B, 2001. **63**(15): p. 155112.

-
67. Facchetti, A., et al., *n-Type Building Blocks for Organic Electronics: A Homologous Family of Fluorocarbon-Substituted Thiophene Oligomers with High Carrier Mobility*. *Advanced Materials*, 2003. **15**(1): p. 33-38.
 68. Fukuma, T., et al., *True molecular resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2005. **86**(19).
 69. Fukuma, T., et al., *True atomic resolution in liquid by frequency-modulation atomic force microscopy*. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 2005. **87**(3).
 70. Hansma, P.K., et al., *Tapping mode atomic force microscopy in liquids*. *Applied Physics Letters*, 1994. **64**(13): p. 1738-1740.
 71. Moller, C., et al., *Tapping-Mode Atomic Force Microscopy Produces Faithful High-Resolution Images of Protein Surfaces*. *Biophys. J.*, 1999. **77**(2): p. 1150-1158.
 72. Stroh, C., et al., *Single-molecule recognition imaging microscopy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2004. **101**(34): p. 12503-12507.
 73. Yokokawa, M., et al., *Fast-scanning atomic force microscopy reveals the ATP/ADP-dependent conformational changes of GroEL*. *Embo Journal*, 2006. **25**(19): p. 4567-4576.
 74. Garcia, R., R. Magerle, and R. Perez, *Nanoscale compositional mapping with gentle forces*. *Nature Materials*, 2007. **7**: p. 405-411.
 75. Klinov, D. and S. Magonov, *True molecular resolution in tapping-mode atomic force microscopy with high-resolution probes*. *Applied Physics Letters*, 2004. **84**(14): p. 2697-2699.
 76. Anczykowski, B., et al., *How to measure energy dissipation in dynamic mode atomic force microscopy*. *Applied Surface Science*, 1999. **140**(3-4): p. 376-382.
 77. Martinez, N.F. and R. Garcia, *Measuring phase shifts and energy dissipation with amplitude modulation atomic force microscopy*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(7): p. S167-S172.
 78. Garcia, R., et al., *Identification of nanoscale dissipation processes by dynamic atomic force microscopy*. *Physical Review Letters*, 2006. **97**(1): p. 016103.
 79. R. García, N.F.M., C.J. Gómez, A. García-Martín., *Energy dissipation and nanoscale imaging in tapping mode AFM*, in *Fundamentals of Friction and Wear*, E. Gnecco, Meyer, E. , Editor. 2006. p. 361-371.
 80. Chernoff, D.A., *High resolution chemical mapping using tapping mode atomic force microscopy with phase contrast*, in *Proc. Microscopy and Analysis*, M.H. Ellisman, R.A. Hennigar, and N.J. Zaluzec, Editors. 1995, Johns and Begell Publishing: Kansas city. p. 888.
 81. Strunz, T., et al., *Dynamic force spectroscopy of single DNA molecules*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1999. **96**(20): p. 11277-11282.
 82. Hugel, T. and M. Seitz, *The Study of Molecular Interactions by AFM Force Spectroscopy*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001. **22**(13): p. 989-1016.
 83. Merkel, R., et al., *Energy landscapes of receptor-ligand bonds explored with dynamic force spectroscopy*. *Nature*, 1999. **397**(6714): p. 50-53.

-
84. Rief, M., et al., *Single Molecule Force Spectroscopy on Polysaccharides by Atomic Force Microscopy*. Science, 1997. **275**(5304): p. 1295-1297.
 85. Oesterhelt, F., M. Rief, and H.E. Gaub, *Single molecule force spectroscopy by AFM indicates helical structure of poly(ethylene-glycol) in water*. New Journal of Physics, 1999. **1**(1): p. 6.
 86. Muller, D.J. and A. Engel, *Atomic force microscopy and spectroscopy of native membrane proteins*. Nat. Protocols, 2007. **2**(9): p. 2191-2197.
 87. Sugimoto, Y., et al., *Chemical identification of individual surface atoms by atomic force microscopy*. Nature, 2007. **446**(7131): p. 64-67.
 88. Giessibl, F.J., *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(26): p. 3956-3958.
 89. Kobayashi, N., et al., *High-sensitivity force detection by phase-modulation atomic force microscopy*. Vol. 45. 2006, Tokyo, JAPON: Japanese journal of applied physics.
 90. Sugawara, Y., et al., *Elimination of instabilities in phase shift curves in phase-modulation atomic force microscopy in constant-amplitude mode*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(19): p. 194104-3.
 91. Kobayashi, N., et al., *Theoretical investigation on force sensitivity in Q-controlled phase-modulation atomic force microscopy in constant-amplitude mode*. Journal of Applied Physics, 2008. **103**(5): p. 054305-4.
 92. LI, et al., *High-Speed Phase-Modulation Atomic Force Microscopy in Constant-Amplitude Mode Capable of Simultaneous Measurement of Topography and Energy Dissipation*. Vol. 47. 2008, Tokyo, Japon: Japanese journal of applied physics. 4.
 93. Li, Y.J., et al., *Phase modulation atomic force microscopy in constant excitation mode capable of simultaneous imaging of topography and energy dissipation*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(12): p. 121903-3.
 94. Martinez, N.F., et al., *Enhanced compositional sensitivity in atomic force microscopy by the excitation of the first two flexural modes*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(15): p. -.
 95. Ueyama, H., Y. Sugawara, and S. Morita, *Stable operation mode for dynamic noncontact atomic force microscopy*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1998. **66**(0): p. S295-S297.
 96. Fukuma, T., J.I. Kilpatrick, and S.P. Jarvis, *Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution*. Review of scientific instruments, 2006. **77**(12): p. 123703-5.
 97. Shekhawat, G.S. and V.P. Dravid, *Nanoscale Imaging of Buried Structures via Scanning Near-Field Ultrasound Holography*. Science, 2005. **310**(5745): p. 89-92.
 98. Oyabu, N., et al., *Mechanical vertical manipulation of selected single atoms by soft nanoindentation using near contact atomic force microscopy*. Physical Review Letters, 2003. **90**(17): p. -.

-
99. Morita, S., et al., *Atom-selective imaging and mechanical atom manipulation using the non-contact atomic force microscope*. Journal of Electron Microscopy, 2004. **53**(2): p. 163-168.
 100. Morita, S., et al., *Mechanical distinction and manipulation of atoms based on noncontact atomic force microscopy*. Applied Surface Science, 2005. **241**(1-2): p. 2-8.
 101. Ando, T., et al., *A high-speed atomic force microscope for studying biological macromolecules*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2001. **98**(22): p. 12468-12472.
 102. Carrion-Vazquez, M., et al., *Mechanical and chemical unfolding of a single protein: A comparison*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1999. **96**(7): p. 3694-3699.
 103. Israelachvili, J., ed. *Intermolecular and Surface Forces*. 1992, Academic press: London.
 104. García, R. and A. San Paulo, *Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy*. Physical Review B, 1999. **60**(7): p. 4961.
 105. Marth, M., et al., *A unifying view on some experimental effects in tapping-mode atomic force microscopy*. Journal of Applied Physics, 1999. **85**(10): p. 7030-7036.
 106. Rodriguez, T.R. and R. Garcia, *Tip motion in amplitude modulation (tapping-mode) atomic-force microscopy: Comparison between continuous and point-mass models*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(9): p. 1646-1648.
 107. Hu, S. and A. Raman, *Analytical formulas and scaling laws for peak interaction forces in dynamic atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(12): p. 123106.
 108. Balantekin, M. and A. Atalar, *Power dissipation analysis in tapping-mode atomic force microscopy*. Physical Review B, 2003. **67**(19): p. -.
 109. Li, H., Y. Chen, and L. Dai, *Concentrated-mass cantilever enhances multiple harmonics in tapping-mode atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 2008. **92**(15): p. 151903-3.
 110. Joseph, A.T. and S.W. Joshua, *Sensitivity of flexural and torsional vibration modes of atomic force microscope cantilevers to surface stiffness variations*. Nanotechnology, 2001. **12**(3): p. 322.
 111. Rodriguez, T.R. and R. Garcia, *Compositional mapping of surfaces in atomic force microscopy by excitation of the second normal mode of the microcantilever*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(3): p. 449-451.
 112. Stark, R.W. and W.M. Heckl, *Fourier transformed atomic force microscopy: tapping mode atomic force microscopy beyond the Hookian approximation*. Surface Science, 2000. **457**(1-2): p. 219-228.
 113. Hillenbrand, R., M. Stark, and R. Guckenberger, *Higher-harmonics generation in tapping-mode atomic-force microscopy: Insights into the tip--sample interaction*. Applied Physics Letters, 2000. **76**(23): p. 3478-3480.

114. Sahin, O., et al., *High-resolution imaging of elastic properties using harmonic cantilevers*. Sensors and Actuators A: Physical, 2004. **114**(2-3): p. 183-190.
115. Sahin, O., et al., *An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces*. Nat Nano, 2007. **2**(8): p. 507-514.
116. Stark, M., et al., *Inverting dynamic force microscopy: From signals to time-resolved interaction forces*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2002. **99**(13): p. 8473-8478.
117. Christian, D., et al., *Nanomechanical coupling enables detection and imaging of 5 nm superparamagnetic particles in liquid*. Nanotechnology, 2011. **22**(12): p. 125708.
118. Lozano, J.R. and R. Garcia, *Theory of phase spectroscopy in bimodal atomic force microscopy*. Physical Review B, 2009. **79**(1): p. 014110.
119. Lozano, J.R. and R. Garcia, *Theory of Multifrequency Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2008. **100**(7): p. 076102.
120. Patil, S., et al., *Force microscopy imaging of individual protein molecules with sub-pico Newton force sensitivity*. Journal of Molecular Recognition, 2007. **20**(6): p. 516-523.
121. Kawai, S., et al., *Ultrasensitive detection of lateral atomic-scale interactions on graphite (0001) via bimodal dynamic force measurements*. Physical Review B, 2010. **81**(8): p. 085420.
122. Kawai, S., et al., *Systematic Achievement of Improved Atomic-Scale Contrast via Bimodal Dynamic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2009. **103**(22): p. 220801.
123. Hertz, H., *Über die berührung fester elastischer Körper (On the contact of rigid elastic solids)*. in *Miscellaneous Papers.*, J.a. Schott, Editor. 1896, Macmillan: London. p. 156.
124. Chen, J., et al., *Numerical simulations of a scanning force microscope with a large-amplitude vibrating cantilever*. Nanotechnology, 1994. **5**(null): p. 199.
125. Kuhle, A., A.H. Sorensen, and J. Bohr, *Role of attractive forces in tapping tip force microscopy*. Vol. 81. 1997, Melville, NY, USA: American Institute of Physics. 8.
126. Derjaguin, B.V., V.M. Muller, and Y.P. Toporov, *Effect of Contact Deformations on Adhesion of Particles*. Journal of Colloid and Interface Science, 1975. **53**(2): p. 314-326.
127. Johnson J L, K.K. and A.D. Roberts, Proc. R. Soc., 1971. **324**(1558): p. 301.
128. Goodman, F.O. and N. Garcia, *Roles of the attractive and repulsive forces in atomic-force microscopy*. Physical Review B, 1991. **43**(6): p. 4728.
129. Bergström, L., *Hamaker constants of inorganic materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1997. **70**: p. 125-169.
130. Tschoegl, N.W., ed. *The phenomenological theory of linear viscoelastic behavior*. 1989, Springer-Verlag: Berlin
131. Hertz, H., *Über die Berührung fester elastischer Körper*. Journal für die reine und angewandte Mathematik, 1886. **92**: p. 156-171.

-
132. *Micro/Nanotribology and its applications*. ed. B. Brusham. 1997, Kluwer Academic Publishers.
 133. Tabor, D., *Surface forces and surface interactions*. Journal of Colloid and Interface Science, 1977. **58**(1): p. 2-13.
 134. Maugis, D., *Contact, adhesion and rupture of elastic solids*. Springer series in solid-state sciences. Vol. 130. 2000, Berlin: Springer.
 135. Landman, U., et al., *Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture*. Science, 1990. **248**(4954): p. 454-461.
 136. Yoshizawa, H., Y.L. Chen, and J. Israelachvili, *Fundamental mechanisms of interfacial friction. I. Relation between adhesion and friction*. J. Phys. Chem., 1993. **97**(16): p. 4128-4140.
 137. Bar, G., R. Brandsch, and M.-H. Whangbo, *Effect of Viscoelastic Properties of Polymers on the Phase Shift in Tapping Mode Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 1998. **14**(26): p. 7343-7347.
 138. Radmacher, M., R.W. Tillmann, and H.E. Gaub, *Imaging viscoelasticity by force modulation with the atomic force microscope*. Biophysical journal, 1993. **64**(3): p. 735-742.
 139. Sader, J.E., et al., *Quantitative force measurements using frequency modulation atomic force microscopy—theoretical foundations*. Nanotechnology, 2005. **16**(3): p. S94.
 140. Winkler, R.G., et al., *Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: a model investigation*. Phys. Rev. B, 1996. **54**(null): p. 8908.
 141. Whangbo, M.H., R. Brandsch, and G. Bar, *Description of phase imaging in tapping mode atomic force microscopy by harmonic approximation*. Surf. Sci. Lett., 1998(411): p. 794.
 142. Thomson, J.M.T. and H.B. Stewar, eds. *Non linear dynamics and Chaos (1997)*. 1997, John Wiley and Sons: New York.
 143. Press, W. and S.A. Teukolsky, *Numerical recipes*. Comput. Phys., 1989. **3**(1): p. 91-94.
 144. Holscher, H. and U.D. Scharwz, *Theory of amplitude modulation atomic force microscopy with and without Q-control*. International Journal of Non-Linear Mechanichs, 2007. **42**(4): p. 608-625.
 145. Butt, H.J. and M. Jaschke, *Calculation of thermal noise in atomic-force microscopy*. Nanotechnology, 1995. **6**(1): p. 7.
 146. Giessibl, F.J., *Forces and frequency shift s in atomic-resolution dynamic-force microscopy*. Phys. Rev. B, 1997. **56**(24): p. 16010.
 147. Meyer, E., H.J. Hug, and R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip* 2004, Berlin, New York: Springer.
 148. Bharat, B. and Q. Jun, *Phase contrast imaging of nanocomposites and molecularly thick lubricant films in magnetic media*. Nanotechnology, 2003. **14**(8): p. 886.

-
149. Stark, M., et al., *From Images to Interactions: High-Resolution Phase Imaging in Tapping-Mode Atomic Force Microscopy*. Biophysical journal, 2001. **80**(6): p. 3009-3018.
 150. Bodiguel, H., H. Montes, and C. Fretigny, *Depth sensing and dissipation in tapping mode atomic force microscopy*. Review of Scientific Instruments, 2004. **75**(8): p. 2529-2535.
 151. Crittenden, S., A. Raman, and R. Reifengerger, *Probing attractive forces at the nanoscale using higher-harmonic dynamic force microscopy*. Physical Review B, 2005. **72**(23): p. 235422.
 152. Ashby, P.D. and C.M. Lieber, *Ultra-Sensitive Imaging and Interfacial Analysis of Patterned Hydrophilic SAM Surfaces Using Energy Dissipation Chemical Force Microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(18): p. 6814-6818.
 153. Wu, W., K. Matyjaszewski, and T. Kowalewski, *Monitoring Surface Thermal Transitions of ABA Triblock Copolymers with Crystalline Segments Using Phase Contrast Tapping Mode Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 2005. **21**(4): p. 1143-1148.
 154. Liu, Y.H., et al., *Characterization of Nanoscale Mechanical Heterogeneity in a Metallic Glass by Dynamic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2011. **106**(12): p. 125504.
 155. Mendez-Vilas, A., et al., *Soft liquid-like structures detected around bacteria by ambient dynamic atomic force microscopy: are they bacterial capsules?* Appl. Environ. Microbiol., 2011: p. AEM.01262-10.
 156. Schön, P., et al., *Quantitative mapping of elastic moduli at the nanoscale in phase separated polyurethanes by AFM*. European Polymer Journal, 2011. **47**(4): p. 692-698.
 157. Bruno, T. and et al., *Combination of atomic force microscopy and principal component analysis as a general method for direct recognition of functional and structural domains in nanonocomposite materials*. Microscopy Research and Technique, 2010: p. NA.
 158. Jung, M. and J.-W. Choi, *Distinction of heterogeneity on Au nanostructured surface based on phase contrast imaging of atomic force microscopy*. Ultramicroscopy, 2010. **110**(6): p. 670-675.
 159. Sharma, S., et al., *Structural-Mechanical Characterization of Nanoparticle Exosomes in Human Saliva, Using Correlative AFM, FESEM, and Force Spectroscopy*. ACS Nano, 2010. **4**(4): p. 1921-1926.
 160. Kantorovich, L.N. and T. Trevethan, *General theory of microscopic dynamical response in surface probe microscopy: From imaging to dissipation*. Physical Review Letters, 2004. **93**(23): p. -.
 161. Oyabu, N., et al., *Single Atomic Contact Adhesion and Dissipation in Dynamic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2006. **96**(10): p. 106101-4.
 162. Trevethan, T. and L. Kantorovich, *Atomistic simulations of the adhesion hysteresis mechanism of atomic scale dissipation in non-contact atomic force microscopy*. Nanotechnology, 2004. **15**(2): p. S34-S39.

-
163. Schirmeisen, A. and H. Holscher, *Velocity dependence of energy dissipation in dynamic force microscopy: Hysteresis versus viscous damping*. Physical Review B, 2005. **72**(4): p. -.
164. Martin, P., et al., *Experimental determination of conservative and dissipative parts in the tapping mode on a grafted layer: comparison with frequency modulation data*. Nanotechnology, 2005. **16**(6): p. 901-907.
165. Hoffmann, P.M., et al., *Energy dissipation in atomic force microscopy and atomic loss processes*. Physical Review Letters, 2001. **87**(26): p. -.
166. Gotsmann, B., et al., *Conservative and dissipative tip-sample interaction forces probed with dynamic AFM*. Physical Review B, 1999. **60**(15): p. 11051.
167. Kamiński, W. and R. Pérez, *Mechanical Response and Energy-Dissipation Processes in Oligothiophene Monolayers Studied with First-Principles Simulations*. Tribology Letters, 2010. **39**(3): p. 295-309.
168. Martínez, N.F., et al., *Molecular scale energy dissipation in oligothiophene monolayers measured by dynamic force microscopy*. Nanotechnology, 2009. **20**(43): p. 434021.
169. Bugacov, A., et al., *Measuring the tip-sample separation in dynamic force microscopy*. 1999.
170. de Pablo, P.J., et al., *Tip-sample interaction in tapping-mode scanning force microscopy*. Physical Review B, 2000. **61**(20): p. 14179.
171. García, R., *Patterning of silicon surfaces with noncontact atomic force microscopy: Field-induced formation of nanometer-size water bridges*. J. Appl. Phys., 1999. **86**(4): p. 1898.
172. Sader, J.E., J.W.M. Chon, and P. Mulvaney, *Calibration of rectangular atomic force microscope cantilevers*. Review of scientific instruments, 1999. **70**(10): p. 3967-3969.
173. Tanaka, K., et al., *Film thickness dependence of the surface structure of immiscible polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends*. Macromolecules, 1996. **29**(null): p. 3040.
174. Marcus, M.S., et al., *Material Anisotropy Revealed by Phase Contrast in Intermittent Contact Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2002. **88**(22): p. 226103.
175. Devaprakasam, D., et al., *Nanoscale Tribology, Energy Dissipation and Failure Mechanisms of Nano- and Micro-silica Particle-filled Polymer Composites*. Tribology Letters, 2009. **34**(1): p. 11-19.
176. Rovatti, M., et al., *Sliding onset of nanoclusters: a new AFM-based approach*. Meccanica, 2010: p. 1-11.
177. Paolicelli, G., et al., *Controlling single cluster dynamics at the nanoscale*. Applied Physics Letters, 2009. **95**(14): p. 143121-3.
178. Newman, C.R., et al., *Introduction to Organic Thin Film Transistors and Design of n-Channel Organic Semiconductors*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(23): p. 4436-4451.

-
179. Muccini, M., M. Murgia, and F. Biscarini, *Morphology Controlled Energy Transfer in Conjugated Molecular Thin Films*. Advanced Materials, 2001. **13**(5): p. 355-358.
 180. Horowitz, G., et al., *A field-effect transistor based on conjugated alpha-sexithienyl*. Solid State Communications, 1989. **72**(4): p. 381-384.
 181. Jelinek, P., et al., *Multicenter approach to the exchange-correlation interactions in ab initio tight-binding methods*. Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics), 2005. **71**(23): p. 235101-9.
 182. Basanta, M.A., et al., *Optimized atomic-like orbitals for first-principles tight-binding molecular dynamics*. Computational Materials Science, 2007. **39**(4): p. 759-766.
 183. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. Physical Review, 1965. **140**(4A): p. A1133-A1138.
 184. Cleveland, J.P., et al., Appl. Phys. Lett., 1998. **72**(null): p. 2613.
 185. Willemsen, O.H., et al., Langmuir 2000(16): p. 4339.
 186. Ashby, P.D. and C.M. Lieber, Journal of the American Chemical Society, 2004(126): p. 16973.
 187. Durig, U., *Extracting interaction forces and complementary observables in dynamic probe microscopy*. Appl. Phys. Lett., 2000. **76**(9): p. 1203.
 188. Sader, J.E. and S.P. Jarvis, *Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy*. Appl. Phys. Lett., 2004. **84**(10): p. 1801.
 189. Sader, J.E. and S.P. Jarvis, *Interpretation of frequency modulation atomic force microscopy in terms of fractional calculus*. Physical Review B, 2004(70).
 190. Nony, L., R. Boisgard, and J.P. Aime, *Nonlinear dynamical properties of an oscillating tipcantilever system in the tapping mode*. Journal of Chemical Physics, 1999(111): p. 1615.
 191. O'Shea, S.J. and M.E. Welland, *Atomic force microscopy at solid-liquid interfaces*. Langmuir, 1998(14): p. 4186.
 192. Holscher, H., *Quantitative measurement of tip-sample interactions in amplitude modulation atomic force microscopy*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(12): p. 123109-3.
 193. Lee, M.M. and W.W. Jhe, *General theory of amplitude-modulation atomic force microscopy*. Physical Review Letters, 2006. **97**(3): p. 036104.
 194. Katan, A.J. and et al., *Quantitative force versus distance measurements in amplitude modulation AFM: a novel force inversion technique*. Nanotechnology, 2009. **20**(16): p. 165703.
 195. Hu, S. and A. Raman, *Inverting amplitude and phase to reconstruct tip-sample interaction forces in tapping mode atomic force microscopy*. Nanotechnology, 2008. **19**(37): p. 375704.
 196. Giessibl, F.J., *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, 2003. **75**(3): p. 949-983.

-
197. Gómez, C.J. and R. Garcia, *Determination and simulation of nanoscale energy dissipation processes in amplitude modulation AFM*. Ultramicroscopy, 2010. **110**(6): p. 626-633.
 198. Hugh, H.J. and A. Baratoff, in *Noncontact Atomic Force Microscopy*, S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer, Editors. 2002, Springer-Verlag: Berlin. p. 395-429.
 199. Fukuma, T., J.I. Kilpatrick, and S.P. Jarvis, *Phase modulation atomic force microscope with true atomic resolution*. Vol. 77. 2006: AIP. 123703.
 200. Fritz, M., et al., *Imaging Globular and Filamentous Proteins in Physiological Buffer Solutions with Tapping Mode Atomic Force Microscopy*. Langmuir, 1995. **11**(9): p. 3529-3535.
 201. Bai, M., et al., *Explanation and correction of false step heights in amplitude modulation atomic force microscopy measurements on alkane films*. Ultramicroscopy, 2008. **108**(9): p. 946-952.
 202. Stedman, M., *Limits of topographic measurement by the scanning tunnelling and atomic force microscopes*. Journal of Microscopy, 1988. **152**(3): p. 611-618.
 203. Neves, B.R.A. and et al., *Observation of topography inversion in atomic force microscopy of self-assembled monolayers*. Nanotechnology, 1999. **10**(4): p. 399.
 204. Palacios-Lidón, E., et al., *Contrast inversion in non-contact Dynamic Scanning Force Microscopy: What is high and what is low?* Ultramicroscopy, 2010. **110**(7): p. 789-800.
 205. Van Noort, S.J.T., et al., *Height anomalies in tapping mode atomic force microscopy in air caused by adhesion*. Ultramicroscopy, 1997. **69**(2): p. 117-127.
 206. Ebenstein, Y., E. Nahum, and U. Banin, *Tapping Mode Atomic Force Microscopy for Nanoparticle Sizing: Tip-Sample Interaction Effects*. Nano Letters, 2002. **2**(9): p. 945-950.
 207. Knoll, A., R. Magerle, and G. Krausch, *Tapping Mode Atomic Force Microscopy on Polymers: Where Is the True Sample Surface?* Macromolecules, 2001. **34**(12): p. 4159-4165.
 208. Pickering, J.P. and G.J. Vancso, *Apparent contrast reversal in tapping mode atomic force microscope images on films of polystyrene-b-polyisoprene-b-polystyrene*. Polymer Bulletin, 1998. **40**(4): p. 549-554.
 209. Andrew, N.R. and J.M. Mervyn, *Exploring the consequences of attractive and repulsive interaction regimes in tapping mode atomic force microscopy of DNA*. Nanotechnology, 2004. **15**(4): p. S176.
 210. Sadewasser, S. and M.C. Lux-Steiner, *Correct Height Measurement in Noncontact Atomic Force Microscopy*. Physical Review Letters, 2003. **91**(26): p. 266101.
 211. Melcher, J., et al. *VEDA 2.0 (Virtual Environment for Dynamic AFM)* 2008.
